

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

THAÍS FRAZÃO PINTO

**ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL (VIOLETA BRILHANTE 5R REMAZOL) POR
SERRAGEM DE MADEIRA MODIFICADA COM ANIDRIDO SUCCÍNICO**

São Luís
2010

THAÍS FRAZÃO PINTO

**ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL (VIOLETA BRILHANTE 5R REMAZOL) POR
SERRAGEM DE MADEIRA MODIFICADA COM ANIDRIDO SUCCÍNICO**

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Química da Universidade
Federal do Maranhão para obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª Dr^a Sirlane Aparecida
Abreu Santana.

São Luís
2010

Pinto, Thaís Frazão.

Adsorção de corante têxtil (violeta brilhante 5R remazol) por serragem de madeira modificada com anidrido succínico/Thaís Frazão Pinto. – 2010.

67f.

Impresso por computador (fotocópia)

Orientadora: Sirlane Aparecida Abreu Santana.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Curso de Mestrado em Química, 2010.

1. Adsorção – Química física. 2. Corante. 3. Isoterma. I. Título

CDU 544.723.2

THAÍS FRAZÃO PINTO

**ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL (VIOLETA BRILHANTE 5R REMAZOL) POR
SERRAGEM DE MADEIRA MODIFICADA COM ANIDRIDO SUCCÍNICO**

Aprovado em: _____ / _____ / 2010

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Sirlane Aparecida Abreu Santana (Orientadora)

Doutora em Química Analítica

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Denis de Jesus Lima Guerra

Doutor em Geologia e Geoquímica

Universidade Federal do Mato Grosso

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

Doutor em Físico-Química

Universidade Federal do Maranhão

A meus pais: Carlos Alberto e Maria
Luiza pelo amor e apoio.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as transformações maravilhosas por quais passaram minha vida e por nunca me desamparar.

A meus pais Carlos Alberto e Maria Luiza por todas as palavras de conforto e encorajamento para que nunca desistisse diante de todos os obstáculos.

Aos meus irmãos: Rodrigo, Tâmara e Taiana pelo incentivo e carinho e ao meu lindo sobrinho João Rodrigo, por existir e tornar a vida da tia-madrinha mais feliz.

A toda minha família em especial meus avós Josefa Oliveira, Flávio Frazão e Lélia Pinto (*in memoriam*).

A Rôsiene, Etiene, Franscrithiany, Francyéres, Selma, Kleilma e Marcelo pela grande amizade, pelo carinho e por todo apoio.

A Thales pelos conselhos, incentivo e também pelo amor e carinho dedicados a mim.

Aos meus amigos que trabalharam junto comigo no Campus de Chapadinha Carlos Eduardo, Luciana, Mirelle, Márcia, Rayssa, Gildmar, Paulo, Marília, Cláudio e Elissandro.

Ao Diretor do Campus de Chapadinha Prof. Dr. Jocélio dos Santos Araújo aos Professores Marcos Bomfim, Girlene de Souza, Cláudio Gonçalves e Leoneide Brito por acreditar no meu desenvolvimento e qualificação.

Aos amigos do Campus São Luís Ivaldo, Alba, Rosana, José Pedro, Lucélia e Rosália pelo apoio dado.

Aos Professores Sirlane Aparecida Abreu Santana, Cícero Wellington Brito Bezerra e Hildo Antonio dos Santos Silva, por ter acreditado em mim e em meu trabalho.

Aos alunos membros do grupo de pesquisa do Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica (LPQIA-UFMA) em especial Diogo Marcelo, Ediane, Carlos e Marcos.

Ao Prof. Claudio Airoidi, pelos experimentos realizados no Instituto de Química da UNICAMP.

E finalmente a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a concretização deste trabalho.

*A sabedoria inspira a vida aos seus filhos,
ela toma sob a sua proteção aqueles que a procuram,
ela os precede no caminho da justiça.
(Eclesiástico 4,12)*

SUMÁRIO

	p.
1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Corantes	16
1.2 Adsorção	19
1.3 Adsorventes	20
1.3.1 A Serragem de madeira	21
1.3.2 Adsorventes modificados	21
1.4 Cinética de Adsorção	21
1.4.1 Cinética de Pseudo primeira ordem	23
1.4.2 Cinética de Pseudo segunda ordem	23
1.5 Isotermas de adsorção	24
1.5.1 Isoterma de Langmuir	26
1.5.2 Isoterma de Freundlich	27
1.5.3 Isoterma de Sips	27
1.5.4 Isoterma de Redlich-Peterson	28
2. REVISÃO DA LITERATURA	28
3. OBJETIVOS	35
3.1 Objetivo Geral	35
3.2 Objetivos Específicos	35
4. PARTE EXPERIMENTAL	36
4.1 O adsorvato	36
4.2 O adsorvente	36
4.3 Soluções e Reagentes	36
4.4 Equipamentos	36
4.5 Métodos utilizados	37
4.5.1 Preparação do adsorvente	37
4.5.2 Caracterização dos Adsorventes	38
4.5.3 Titulação dos grupos carboxílicos	38
4.6 Ensaios de adsorção	39
4.6.1 Determinação do ponto de carga zero (pH_{zpc})	39
4.6.2 Estudo do pH na adsorção	40

4.6.3	Cinética de Adsorção.....	40
4.6.4	Isotermas de Adsorção.....	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	Caracterização do Adsorvente.....	40
5.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	40
5.1.2	Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C.....	44
5.1.3	Termogravimetria.....	45
5.1.4	Difratometria de Raios X.....	47
5.1.5	Determinação da quantidade de ácidos carboxílicos.....	48
5.2	Determinação do ponto de carga zero (pH_{zpc})	49
5.3	Estudo do pH na adsorção.....	50
5.4	Cinética de Adsorção	52
5.5	Isotermas de adsorção.....	56
6.	CONCLUSÃO.....	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do corante amarelo ácido	16
Figura2: Estrutura química do corante azoico vermelho drimarem X6BN.....	17
Figura 3: Estrutura química do corante direto vermelho do congo.....	18
Figura 4: Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise (V - Corante Vermelho de Ionamina KA).....	18
Figura 5: Reação geral de corante reativo contendo sulfatoetilsulfona.....	19
Figura 6: Estrutura química do violeta brilhante 5R remazol (VR5).....	19
Figura 7: Classificação de isothermas segundo Giles	25
Figura 8: Reação da serragem de madeira com anidrido succínico - SMAS.....	37
Figura9: Espectros na região do infravermelho de madeira (SM) e serragem de madeira modificada com anidrido succínico (SMAS) em pastilha de KBr.....	41
Figura 10: Espectro de RMN ^{13}C da serragem de madeira modificada com anidrido succínico (SMAS).....	45
Figura 11: Curva termogravimétrica da serragem de madeira (SM) e da serragem de madeira modificada com anidrido succínico (SMAS). Experimento realizado em atmosfera de nitrogênio.....	46
Figura 12: Difratoograma de Raios X da serragem de madeira (SM) e serragem de madeira modificada com anidrido succínico (SMAS).....	48
Figura 13: Ponto de carga zero do SMAS.....	50
Figura 14: Influência do pH na adsorção do violeta brihante 5R remazol pela serragem de madeira modificada com anidrido succínico	52
Figura15: Efeito do tempo de contato na adsorção de VR5 em meio aquoso frente ao SMAS. Temperatura=25° C. pH= 2,0. $[\text{VR5}]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$	53
Figura16: Linearização de acordo com a equação de pseudo-primeira ordem da adsorção de VR5 em meio aquoso frente a SMAS. Temperatura=25° C. pH= 2,0.....	54
Figura17: Linearização de acordo com a equação de pseudo-segunda ordem da adsorção de VR5 em meio aquoso frente a SMAS. Temperatura=25° C. pH=2,0.....	55
Figura18: Curvas de adsorção do VR5 em meio aquoso frente à SMAS. Temp. 25°C	57
Figura19: Isotherma de adsorção valores experimentais e resultados da correlação pelas isothermas de Langmuir (a), Freundlich (b), Sips (c) e Redlich-Peterson (d).....	59
Figura20: Ajuste de acordo com a isotherma de Freundlich do processo de adsorção do VR5.	

Temperatura=25° C.....	60
------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela1: <i>Alguns materiais de baixo custo estudados para remoção de corantes em solução aquosa</i>	32
Tabela2: <i>Bandas características no espectro de infravermelho para serragem de madeira e serragem de madeira modificada</i>	42
Tabela3: <i>Percentuais de perdas de massa (%) e respectivos intervalos de temperatura (°C) para a serragem de madeira (SM) e serragem de madeira moficada com anidrido succínico (SMAS)</i>	47
Tabela4: <i>Determinação da quantidade de grupos carboxílicos, $n = 3$</i>	49
Tabela5: <i>Parâmetros cinéticos obtidos com a equação de pseudo-primeira ordem e segunda ordem para a adsorção de VR5 pela matriz estudada em meio aquoso</i>	55
Tabela6: <i>Resultados encontrados para a isoterma experimental</i>	56
Tabela7: <i>Parâmetros obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Fritz, Sips e Redlich-Peterson</i>	58

RESUMO

Este trabalho tratou da modificação de serragem de madeira por anidrido succínico e sua aplicação como adsorvente para o corante têxtil violeta brilhante 5R remazol (VR5). O novo material obtido foi denominado SMAS. Os espectros vibracionais indicaram a presença de grupos oxigenados, sendo a modificação comprovada a partir de Infravermelho, RMN de ^{13}C e da titulação dos grupos ácidos, que indicaram a inserção de grupos carboxílicos ao material. Verificou-se que o material pode atuar como adsorvente para o corante investigado e que houve um acréscimo no número de sítios ativos, pois aumentou consideravelmente a capacidade de adsorção frente ao corante, comparado ao material *in natura*. Além disso, o processo de adsorção se mostrou fortemente dependente do pH e a maior quantidade adsorvida foi obtida em pH 2,0. A adsorção do corante Violeta Remazol 5R por serragem de madeira quimicamente modificada com anidrido succínico seguiu a modelagem cinética de segunda ordem e foi bem descrita pelo modelo de Freundlich. Nas condições estudadas, alcançou-se uma porcentagem de remoção de 51,66 %.

Palavras chaves: Adsorção. Serragem de madeira. Corante têxtil. Violeta brilhante 5R remazol. Isotermas.

ABSTRACT

This work treated of modified wood sawdust with succinic anhydride and your application as adsorbent for remazol brilliant violet 5R (VR5) textile dye. The new material obtained was designated SMAS. The vibrations spectra indicated the presence of oxygenated groups, being the modification confirmed by Infrared, ^{13}C NMR spectroscopy and titration of acid groups that indicated the introduction of carboxylic groups the material. It was found that the material can act as adsorbent to dye investigated and your active sites further enriched, due to considerably increased the adsorption capacity compared to natural material. Furthermore, the process of adsorption proved to be highly dependent of the pH and the largest amount adsorbed was obtained at pH 2.0. The adsorption of remazol brilliant violet 5R textile dye by wood sawdust modified with succinic anhydride followed the kinetic modeling of second order and was well described by the Freundlich model. In the conditions studied was reached a percentage of removal 51.66%.

Keywords: Adsorption. Wood sawdust. Textile dye. Remazol brillant violet 5R. Isotherms.

1. INTRODUÇÃO

Os corantes sintéticos são muito usados como pigmentos têxteis, tintas de impressão e aditivos nas indústrias de petróleo. Em consequência disto, muitas indústrias produzem uma grande quantidade de águas residuais coloridas, às quais contém subprodutos com um número elevado de poluentes como sólidos dissolvidos, compostos tóxicos e corantes, que se não tratados adequadamente causam grandes problemas ambientais, pois estas indústrias em sua maioria utilizam os rios e lagos como locais de despejo dessas águas (MCKAY, SWEENEY, 1980).

Estes poluentes são perigosos para o ambiente, pois além de causar poluição estética, causam também eutrofização e outros diferentes tipos de perturbação no ambiente aquático. Os corantes azos, por exemplo, e alguns dos seus produtos de degradação como aminas aromáticas são altamente cancerígenos (BROWN, VITO, 1993). Além disso, os corantes são estáveis e difíceis de serem removidos ou degradados. Deste modo, são necessários métodos específicos para a identificação, quantificação e remoção ou degradação destes. Além disso, o uso rotineiro de vários outros aditivos químicos de composição diversificada – umectantes, antiespumantes, eletrólitos, dispersantes, ácidos, bases, sequestrantes, etc. – durante o banho de tintura, a montagem e a fixação dificultam o processo de tratamento do efluente (ZANONI, CARNEIRO, 2001).

Os processos tradicionais, como floculação, sedimentação e filtração provaram ser insuficientes para purificar grandes quantidades de águas residuais. Devido a estes fatos a procura por uma tecnologia para remoção dos corantes é hoje tão intensa. Sendo assim, vários métodos têm sido empregados em busca de uma tecnologia adequada para a remoção dos corantes, entre eles: degradação microbiológica (GUPTA, 2009), eletrofloculação (GUPTA, 2009), oxidação eletroquímica (GUPTA, 2009) e adsorção (GUPTA, 2009). Entretanto estes processos requerem condições adequadas com alto custo de manutenção.

Destas técnicas a adsorção tem sido a mais empregada atualmente porque entre elas é a que possibilita recuperação do material utilizado, possui maior eficiência e custo relativamente mais baixo em comparação com as demais.

A adsorção é a base de processos extremamente importantes e úteis, tanto para a indústria quanto para a proteção ambiental. A adsorção é a primeira fase em muitos processos catalíticos. Os métodos para separação de misturas no laboratório e em escala industrial são cada vez mais baseados na utilização da troca de concentração dos componentes na interface (DABROWSKI, 2001).

1.1 Corantes (GUARATINI, ZANONI, 2000)

Desde os primeiros séculos os corantes são objetos de atividades comerciais. Hoje existem mais de oito mil diferentes corantes sendo vendidos. Os corantes podem ser orgânicos ou inorgânicos e possuem estruturas diversas podendo ser classificados de diferentes formas: por sua estrutura química, pela forma como se fixam as fibras têxteis e também por sua solubilidade.

Moléculas de corantes possuem dois tipos de componentes chaves: os cromóforos, responsáveis pela cor que absorve a luz solar, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido, além de conferir à molécula solubilidade em água pelo aumento da afinidade próximo as fibras.

A classificação dos corantes de acordo com a forma como estes se fixam as fibras têxteis são:

- **Corantes ácidos:** São compostos aniônicos com um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular. São solúveis em água. A afinidade fibra – corante é resultante das ligações iônicas entre a parte sulfônica ácida do corante e os grupos amino básicos presentes nas fibras, que são convertidos em grupos catiônicos pela adição de ácido no processo de tingimento. As cores são, geralmente, brilhantes e o material tingido apresenta resistência de boa a excelente. Corantes ácidos simples apresentam baixas propriedades de solidez. Corantes ácidos metalizados apresentam boas propriedades de solidez. Esta classe de corante inclui os metais: cromo, cobre, estanho e alumínio, e em função de problemas ambientais, seu uso vem decrescendo continuamente, não sendo praticamente usado nos EUA. Na Figura 1 podemos ver a estrutura química do corante amarelo ácido que é um tipo de corante ácido.

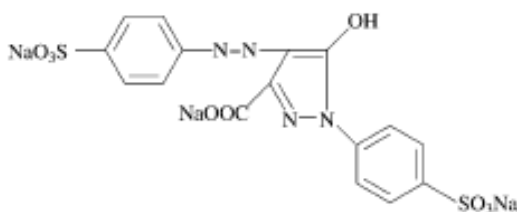


Figura 1: Estrutura química do corante amarelo ácido (Fonte: MOHAMED, 2004) .

• **Corantes azóicos (naftóis):** Constituídos de dois compostos quimicamente reativos, que são aplicados à fibra em dois estágios, produzindo pigmento insolúvel dentro da fibra. Produzem tonalidades brilhantes e escuras de amarelo, laranja, vermelho, marrom, preto e azul. O corante apresenta boa solidez à luz e resistência ao peróxido e outros alvejantes. No entanto, seu uso tem declinado nos últimos anos devido aos custos de aplicação e suspeitas quanto à possível presença de naftilaminas carcinogênicas no efluente. Como exemplo de corante azoico temos o vermelho drimarem X6BN, cuja fórmula estrutural encontra-se na Figura 2.

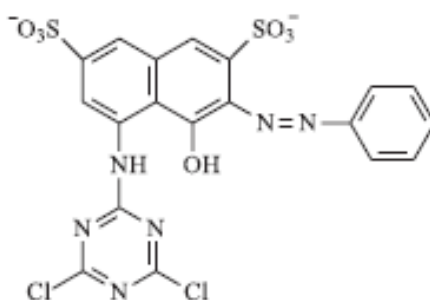


Figura 2: Estrutura química do corante azoico vermelho drimarem X6BN (Fonte: DALLAGO, SMANIOTTO, OLIVEIRA, 2005).

• **Corantes diretos ou substantivos:** São compostos aniônicos, solúveis em água. Produzem cores escuras e brilhantes, que variam enormemente quanto à solidez à luz. A resistência à lavagem é limitada e o uso de fixadores químicos pode aumentar sua resistência à umidade. A estrutura molecular dos corantes diretos é estreita e plana, permitindo que estas moléculas se alinhem com as fibrilas planas da celulose, sendo as moléculas de corante retidas por forças de van der Waals e pontes de hidrogênio. Os corantes são absorvidos dentro das fibras hidrofílicas na medida em que elas se expandem na solução aquosa. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeitos. O corante vermelho do congo é um exemplo de corante direto e sua formula estrutural encontra-se na Figura 3.

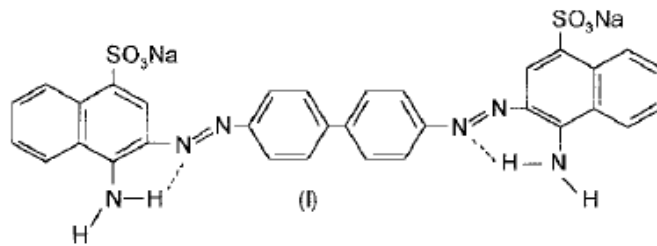


Figura 3: Estrutura química do corante direto vermelho do congo (Fonte: GUARATINI, ZANONI, 2000).

• **Corantes dispersos:** São compostos aniônicos, com solubilidade em água extremamente baixa, comercializados na forma pulverizada e líquida. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose, conforme podemos verificar na Figura 4. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster. São também utilizados para a obtenção de cores claras em poliamidas e acrílicos. Apresentam boa solidez à luz e resistência à transpiração e lavagens a úmido e a seco.

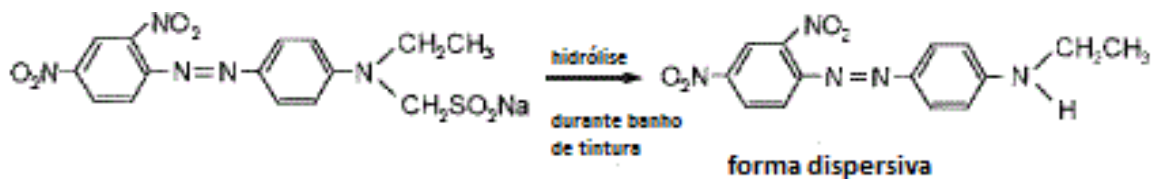


Figura 4: Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise (V - Corante Vermelho de Ionamina KA). (Fonte: GUARATINI, ZANONI, 2000).

• **Corantes reativos:** São corantes contendo um grupo reativo capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoestilsulfonila como grupos reativos. Nesse tipo de corantes, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico do corante pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é o tingimento usando

compostos contendo sulfatoetilsulfona cuja ligação do corante com a fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona, como pode ser visto nas reações abaixo:

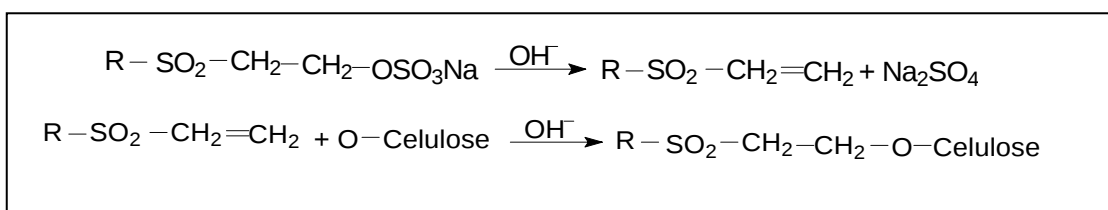


Figura 5: Reação geral de corante reativo contendo sulfatoetilsulfona (Fonte: GUARATINI, ZANONI, 2000).

O corante violeta brilhante 5R remazol estudado neste trabalho é classificado como corante reativo e sua fórmula estrutural encontra-se abaixo.

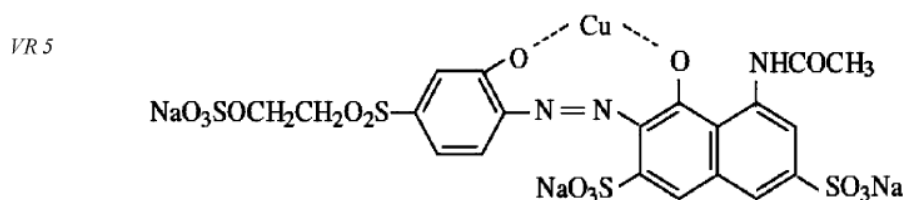


Figura 6: Estrutura química do violeta brilhante 5R remazol (VR5).

1.2 Adsorção

A adsorção é o processo em que espécies atômicas ou moleculares são adsorvidas na superfície de uma fase diferente da qual se encontram. A separação por adsorção é baseada em três mecanismos distintos: o estérico, o de equilíbrio e o cinético. No mecanismo estérico os sólidos possuem poros com dimensões que permitem a entrada das moléculas pequenas e excluem a moléculas grandes. O mecanismo de equilíbrio é baseado na capacidade do sólido de acomodar diferentes espécies na sua superfície. Já o mecanismo cinético é baseado nas diferentes taxas de difusão das espécies dentro do poro, uma espécie será preferencialmente removida pelo sólido quanto mais rápida for a sua difusão (DUONG, 1998).

O material a ser adsorvido da fase fluida é denominado adsorvato e o material sólido na superfície do qual o adsorvato se fixará é denominado de adsorvente. O processo de adsorção pode ser dividido em duas principais categorias, a adsorção física e a adsorção química.

A adsorção física é causada por forças de interação molecular que envolvem dipolos permanentes e os dipolos induzidos, causando então uma atração superficial que envolve fenômeno de condensação ou de atração de van der Waals, comportando-se semelhante à condensação de um vapor ou ainda à liquefação de um gás. Esse tipo apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimissorção, sendo de caráter reversível. Os baixos valores de entalpia para esse tipo de adsorção é insuficiente em proporcionar uma quebra nas ligações químicas do adsorvato, o que acarreta na manutenção da identidade das espécies fisissorvidas.

Quando ocorre o processo de adsorção na superfície do sólido, pode haver a formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e do adsorvato. Esse processo ocorre por rearranjo de forças e é restrito à primeira camada superficial do adsorvente, sendo chamado de adsorção química ou quimissorção. Este comportamento é característico de adsorção localizada, com as moléculas adsorvidas fixas na superfície do material adsorvente e, usualmente, se constitui num processo irreversível com calor de adsorção bem maior que a fisissorção. A natureza das espécies envolvidas é que permitirá ou não a ocorrência da ligação química. Portanto, a adsorção química se torna específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução (ADAMSON, GAST, 1997).

1.3 Adsorventes

O carvão ativado tem sido até o momento o adsorvente mais utilizado, devido principalmente as suas características estruturais e sua textura de poros, as quais dão a ele uma grande área superficial, além disso, sua natureza química permite fácil modificação de suas propriedades por tratamentos químicos. Contudo, ele possui algumas desvantagens como custo é elevado tanto para compra quanto para regeneração, não possui seletividade e apresenta problemas como combustão em alta temperatura e entupimento de poros. Recentemente numerosas pesquisas têm sido realizadas a procura de adsorventes baratos e eficientes, subprodutos de agricultura e de indústrias (adsorventes alternativos) têm sido propostos por vários pesquisadores (CRINI, 2006).

Os subprodutos da agricultura e das indústrias podem ser considerados adsorventes de baixo custo desde que sejam abundantes na natureza, baratos e exijam pouco processamento.

1.3.1 A Serragem de Madeira

Serragem de madeira tem sido utilizada como adsorvente devido seu alto potencial de adsorção, suas características físico-químicas e seu baixo custo. Serragem é um subproduto abundante da indústria da madeira e contém vários compostos orgânicos (lignina, celulose e hemicelulose) com grupos fenólicos que podem ser úteis para ligar corantes através de vários mecanismos. Ela tem provado ser um material eficaz na remoção de corantes de águas residuais. O mecanismo de sorção pode ser explicado por vários tipos de interações, como complexação, troca iônica devido à superfície de ionização e pontes de hidrogênio. Um problema da serragem é que o mecanismo de sorção é fortemente dependente do pH (HO, MCKAY, 1998b).

1.3.2 Adsorventes modificados

Para superar os problemas existentes e aumentar a capacidade de adsorção, muitos materiais têm sido modificados em laboratório. Entre os muitos métodos de modificação química da madeira, a esterificação com anidridos ácidos dicarboxílicos é um dos mais eficientes. A esterificação deste material pode ser conduzida na presença de solventes orgânicos ou na ausência destes entre as temperaturas de 60-200°C na presença de Na_2CO_3 como catalisador. Este tratamento melhora as propriedades da madeira como resistência a ação de microorganismos, estabilidade dimensional, resistência à tração, dureza, resistência a fatores atmosféricos e a luz (DOCZEKALSKA, BARTKOWIAK, ZAKRZEWSKI, 2007).

1.4 Cinéticas de Adsorção (HO, 1999,2006; HO, MCKAY, 1998a)

O estudo da cinética de adsorção no tratamento de águas residuais fornece informações acerca do mecanismo da reação permitindo avaliar a eficiência do processo. Para caracterizar o comportamento cinético de uma reação é necessário determinar a variação da velocidade durante a reação para definir um mecanismo de adsorção apropriado. A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, considerando as características físicas e

químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema experimental. O mecanismo de adsorção sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas:

- Difusão das moléculas do adsorvato da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite);
- Adsorção das moléculas do adsorvato na superfície externa da partícula através de interações moleculares;
- Difusão das moléculas do adsorvato da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva);
- Adsorção no interior da partícula.

De forma simplificada, considera-se que há somente duas regiões distintas na fase líquida: uma região com um filme estagnado de espessura σ , em que reside toda a resistência à transferência de massa externa e uma região bem misturada fora do filme estagnado, em que não existe resistência à transferência de massa.

Segundo Sun e Xiangjing (1997), a primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorvato pode acelerar a difusão dos adsorvatos da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorvato e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

A velocidade de adsorção do adsorvato pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração inicial, agitação, tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros e natureza do efluente.

Com o decorrer da adsorção, as moléculas de soluto têm que percorrer um caminho maior para encontrar um sítio vazio. Dessa forma, o processo se torna bastante demorado podendo levar algumas semanas para alcançar o equilíbrio, dependendo do tamanho da partícula.

Na literatura existem vários modelos matemáticos simples que concordam com os resultados experimentais para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorativo específico. Dentre os vários modelos cinéticos, os que serão estudados neste trabalho são: cinética de pseudo-primeira ordem e cinética de pseudo-segunda ordem.

1.4.1 Cinética de Pseudo-primeira ordem (HO, MCKAY, 1998a)

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação pseudo-primeira ordem apresentada na Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

onde k_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem (L/h); t é o tempo de adsorção (h); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t , dados em (mg/g).

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$, tem-se a Equação 2.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

A Equação 2 é uma das equações mais usadas para a velocidade de adsorção de soluto em solução.

Através da Equação 2, apresentada na forma linearizada, pode-se por meio do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t encontrar os valores de q_e e k_1 .

1.4.2 Cinética de Pseudo-segunda ordem (HO, 2006; HO, MCKAY, 1999)

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação pseudo-segunda ordem pode ser expressa na forma da Equação 3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Integrando, nos mesmos limites da Equação 2, a equação pode ser apresentada na forma da Equação 4

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4)$$

A Equação 4 pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

onde k_2 e q_e podem ser obtidos do gráfico de t / q_t versus t . A variável k_2 é a constante da velocidade de adsorção pseudo-segunda ordem $\left(\frac{mg}{g} h\right)$; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g).

A velocidade de adsorção inicial, h , (mg/g h) pode ser calculada pela Equação 6.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (6)$$

1.5.1 1.5 Isotermas de Adsorção (RUTHVEN, 1984)

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de gráficos chamados isotermas, os quais determinam a eficiência do processo adsorativo através da relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura, quando um adsorvente está em contato com um fluido de determinada composição específica.

O modelo de isoterma de adsorção descreve como o adsorvato interage com o adsorvente. O conhecimento da natureza dessa interação é essencial para o uso mais eficiente deste, pois fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

As isotermas indicam:

- como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

Uma classificação de isotermas foi sugerida por Giles e colaboradores. Eles dividiram as isotermas de adsorção em quatro tipos baseando-se na sua inclinação inicial. A Figura 7 ilustra o perfil das quatro isotermas. A seguir, temos os modelos descritos:

- Isotermas do tipo S (Spherical): Possui inclinação linear e convexa em relação à abscissa, sendo que a adsorção inicial é geralmente baixa e aumenta à medida

que o número de moléculas adsorvidas aumenta, ou seja, ocorre uma adsorção cooperativa (associação entre as moléculas adsorvidas).

- Isoterma do tipo L (Langmuir): Possui inclinação não linear e côncava. Há uma diminuição dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.
- Isoterma do tipo H (High affinity): É um caso particular da curva do tipo L, sendo observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo adsorvato.
- Isoterma do tipo C (Constant partition): Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, gerando uma curva de aspecto linear (RUTHVEN, 1984).

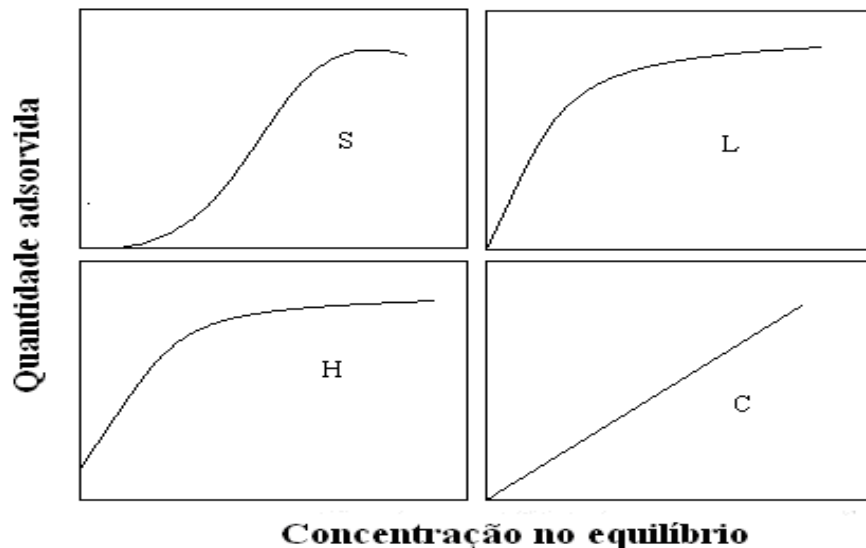


Figura 7: Classificação de isotermas segundo Giles (1960)

Vários modelos matemáticos têm sido propostos para descrever o equilíbrio em um processo de adsorção. Em adição, para a adsorção em monocamada e múltiplas camadas, modelos têm sido desenvolvidos para descrever situações em que o adsorvato é retido em sítios específicos ou é móvel sobre a superfície do adsorvente.

Existem modelos de isotermas derivados empiricamente que podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato no equilíbrio. Esses modelos empíricos são úteis no estudo do comportamento de processo adsorativo. As mais utilizadas são as de Langmuir e Freundlich.

1.5.2 Isotermas de Langmuir (RUTHVEN, 1984)

Desenvolvida por Irving Langmuir, a isoterma que leva seu nome é válida para a adsorção em monocamada numa superfície que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção, ou seja, é válida para processos de adsorção química. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Nesse modelo considera-se implicitamente que: o sistema é ideal; as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea; a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas. A isoterma de Langmuir pode ser definida pela Equação 7:

$$q = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Em que C_e , corresponde à concentração dos adsorvatos no equilíbrio (mg/L), q é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg/g), q_m é a quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente (mg/g), K_L é a constante de adsorção de Langmuir (L/mg).

Invertendo os termos da Equação 7 tem-se:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (8)$$

Multiplicando a Equação 8 por C_e , tem-se a forma linearizada da equação de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (9)$$

Considerando C_e/q variável dependente e C_e variável independente, obtêm-se os valores de K_L e q_m , onde $1/K_L q_m$ é o coeficiente linear e $1/q_m$ é o coeficiente angular da reta. Uma análise da equação de Langmuir pode também ser feita com base no parâmetro de equilíbrio adimensional R_L , definido como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (10)$$

Onde C_o é a concentração inicial do metal mais alta (mg/L) e K_L é a constante de Langmuir. Para uma adsorção favorável os valores de R_L devem estar entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$), enquanto $R_L > 1$ representa uma adsorção desfavorável. $R_L = 1$ representa uma adsorção linear e para $R_L = 0$ o processo de adsorção é irreversível.

1.5.3 Isoterma de Freundlich (RUTHVEN, 1984)

O físico-químico alemão Herbert Max Finley Freundlich, apresentou uma isoterma de adsorção empírica que considera a adsorção em multicamadas, útil para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, não considerando as interações entre as moléculas, definida pela seguinte equação:

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad (11)$$

Onde K_f e n são constantes relacionadas à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente, e são características para cada sistema.

Aplicando propriedades logarítmicas na Equação 11 temos:

$$\log q = \frac{\log C_e}{n} + \log K_f \quad (12)$$

Fazendo-se o gráfico de $\log q$ versus $\log C_e$, obtêm-se os valores de K_f e n , onde $\log K_f$ é o coeficiente linear e $1/n$ é o coeficiente angular da reta.

1.5.4 Isoterma de Sips (RUTHVEN, 1984)

Devido as limitações do modelo de Langmuir em predizer o equilíbrio da mistura, vários autores têm modificado a equação por introdução de uma expressão na forma de Freundlich. Este modelo une a equação de Langmuir (teórica) com o modelo de potência de Freundlich (experimental) para representar melhor os dados. Em baixas concentrações de adsorvato esse modelo assume a forma de Freundlich enquanto que em altas concentrações

assume a forma de adsorção de Langmuir em monocamadas. A isoterma de Sips é representada pela Equação 13.

$$q_e = \frac{q_{max}(K_S C_e)^n}{1 + (K_S C_e)^n} \quad (13)$$

onde q_e e C_e têm os mesmos significados que nas isotermas anteriores, q_{max} corresponde à máxima capacidade de sorção (mg/g); K_S é a constante de equilíbrio de Sips (L/mg) e n representa o grau de heterogeneidade do sistema, podendo variar de 0 a 1. Se $n = 1$ significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir e, $n < 1$ representa aumento da heterogeneidade. Os três parâmetros (q_{max} , K_S , n) desta equação são determinados a partir da análise de regressão não-linear.

1.5.5 Isoterma de Redlich-Peterson (RUTHVEN, 1984)

Essa é uma isoterma empírica que descreve uma isoterma de equilíbrio

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e} \quad \text{onde } g \leq 1 \quad (14)$$

Na qual K_{RP} e a_{RP} são constantes de Redlich-Peterson, com as respectivas unidades (L/g) e (mg/L) e g é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional) cujo valor deve ser ≤ 1 . Esta isoterma pode ser reduzida para uma isoterma linear no caso de baixa cobertura na superfície ($g = 0$) e para a isoterma de Langmuir quando g for igual a 1.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Os problemas com poluição hídrica por corantes têxteis são antigos. A tintura de tecidos é uma arte que começou a milhares de anos, mas só a algumas décadas com o avanço dos estudos na área ambiental iniciou-se uma conscientização e esta preocupação passou a fazer parte do dia-a-dia da população e das autoridades.

No final dos anos noventa Guaratini e Zanoni (2000) fizeram uma revisão sobre os efeitos indesejáveis que os corantes têxteis causam ao meio ambiente. Neste estudo é relatada

a classificação principal dos tipos de corantes têxteis, a forma de fixação destes, as principais técnicas para a remoção dos mesmos e o prejuízo causado a saúde e ao meio ambiente.

Baseados em vários estudos que comprovam as consequências danosas dos corantes ao meio ambiente, muitas pesquisas estão sendo direcionadas para desenvolver e aprimorar técnicas capazes de remover os corantes das águas residuais. Entre as técnicas utilizadas a adsorção é a mais empregada pelo custo relativamente baixo em comparação com as demais. Dentre os vários adsorventes utilizados podemos citar: lama vermelha (NAMASIVAYAM, ARASI, 1997) argila (HO, CHIANG, 2001), carvão ativado (AL-DEGS et al., 2000) e bentonita (TAHIR, RAUF, 2006), bentonita modificada (TAHIR, RAUF, 2006). Dentre estes adsorventes o carvão ativado é o mais utilizado.

Choy, Mckay e Porter (1999) estudaram a adsorção dos corantes ácidos: vermelho ácido 114, amarelo polar e azul polar RAWL, por carvão ativado. As isotermas de adsorção foram determinadas para três sistemas de componente único e um sistema de componente binário por agitação 0,05 g carvão ativado, com tamanho de partícula 500–710 μm , e volume de 0,05 dm^3 . Concentrações iniciais de 10 a 250 mg/dm^3 de corante Foram usadas a temperatura constante e agitação 400 rpm em banho-maria. Foi necessário um tempo contato de 21 dias para alcançar o equilíbrio. A análise dos dados foi realizada em duas fases: (a) com um único componente, onde os dados das isotermas experimentais foram analisados usando as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich para cada corante individual e as capacidades de adsorção foram de 101,0 mg/g para o vermelho, 100,9 mg/g para o azul e 128,8 mg/g para o amarelo. (b) com um sistema binário usando a forma estendida da equação Langmuir. A correlação entre dados teóricos e experimentais teve sucesso limitado devido aos efeitos interativos e competitivos entre os corantes e as interações de superfície dos corantes.

Tan et al. (2008) estudaram o carvão ativado de óleo de palma como adsorvente para o corante azul de metileno e observaram que os dados do equilíbrio foram melhor representados pelo modelo da isoterma de Langmuir, a adsorção máxima foi 243,90 mg/g obtida a 30 °C. O processo de adsorção verificou ser de natureza exotérmica e a cinética mostrou-se mais adequada ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Tahir e Rauf (2006) verificaram a capacidade da bentonita para remover malaquita verde de soluções aquosas usando 0,05 g de bentonita a pH 9. Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkim e Dubinin-Radushkevich foram estudados. A análise dos resultados de adsorção obtidos em 298, 308, 318 e 328 K revelou que o padrão de adsorção da bentonita parece adequar-se melhor a isoterma de Langmuir. O aumento de

temperatura reduz a capacidade de adsorção da bentonita, devido ao aprimoramento da etapa de sorção do mecanismo. Os dados cinéticos indicam um processo de difusão de intrapartícula sendo a sorção de primeira ordem.

Apesar das vantagens do carvão já citadas seu custo é elevado tanto para compra quanto para regeneração o que levou os pesquisadores a procurar alternativas mais baratas e eficientes e assim iniciaram-se pesquisas em busca dos chamados adsorventes alternativos. Entre os adsorventes alternativos os subprodutos de diversas indústrias como agrícola, têxtil e madeireira são bastante pesquisados. Como exemplo tem-se, espiga de milho (ROBINSON, CHANDRAN, NIGAM, 2002), samambaia (HO, CHIANG, HSUEH, 2005), mesocarpo de babaçu (VIEIRA et. al, 2009), casca de nozes (AYDIN, BULUT, YAVUZ, 2004), bagaço de cana-de-açúcar (KHATTRI, SINGH, 1999) e serragem de madeira (MONTEIRO, 2010).

Dávila-Jiménez, Elizalde-González e Peláez-Cid (2005) examinaram resíduos agrícolas de campos de cultura de milho como adsorventes para os corantes básico azul 41, ácido azul 74 e reativo preto 5. Os dados de equilíbrio seguem os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Noroozi et al. (2007) estudaram a utilização dos resíduos das indústrias de fiação de seda como um adsorvente para a remoção do Básico Azul 41. Os dados de equilíbrio de adsorção foram analisados por meio de vários modelos de isoterma de adsorção e os resultados mostraram que o comportamento de adsorção do corante poderia ser descrito razoavelmente bem pelos modelos Langmuir ou Freundlich. A capacidade de adsorção de monocamada foi determinada ser 555 mg/g. Estudos cinéticos indicaram que a adsorção segue cinética de pseudo segunda-ordem com uma taxa constante de 0,0434 e 0,0572 g/min para concentração de corante inicial de 200 mg/L a 20 e 40 ° C, respectivamente. Estudos cinéticos revelaram que o filme de difusão e a difusão de intrapartícula funcionam simultaneamente durante o processo de adsorção. A constante de taxa para difusão de intrapartícula foi estimada em 1,985 mg/g min.

Banerjee e Dastidar (2005) estudaram o potencial dos resíduos da juta para tratamento de águas residuais contaminadas com corantes e outras substâncias orgânicas. Os estudos de adsorção comparativos foram realizados em lotes usando como adsorventes padrões carvão ativado em pó e carvão ativado granular. A remoção máxima obtida foi de 81.7% com azul de metileno usando, os resíduos de juta como adsorvente comparado a 61% do carvão ativado em pó e 40% do carvão ativado granular em condições similares. Foi observado que o potencial de adsorção dos resíduos de juta são dependentes de vários

parâmetros como o tipo de corante a concentração inicial do corante, o pH e a dosagem do adsorvente. Os dados estão de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich.

Vieira et al. (2009) verificou a aplicação do mesocarpo de coco babaçu como bioadsorvente para solução aquosa de azul de remazol R160, Rubi S2G, Vermelho de remazol 5R, violeta de remazol 5R e Verde-oliva indantreno. As interações mostraram ser o pseudo-segunda ordem o modelo cinético mais adequado. A adsorção máxima foi obtida a pH 1,0 para todos os corantes devido à disposição dos grupos aniônicos anexados às estruturas, que podem ser justificadas pelo pH_{zpc} 6,7. Os dados foram melhor ajustados ao modelo de Freundlich, mas não foi bem ajustado para todos os corantes. As interações de corante/Biopolímero na interface do sólido/líquido são todas espontânea dada pela energia livre de Gibbs, com entalpia de $-26,1$, $-15,8$, $-17,8$, $-15,8$ e $-23,7 \text{ mol}^{-1} \text{ kJ}$ para azul, rubi, vermelho, verde-oliva e violeta, respectivamente. Os resultados apontaram para a eficácia do mesocarpo de côco babaçu como um biosorvente para remoção de corantes têxteis de soluções aquosas.

A Serragem de madeira tem sido amplamente utilizada como adsorvente por ter um baixo custo e por possuir características que contribuem para uma eficiente adsorção. Na literatura existem várias pesquisas com este material, entre eles podemos destacar os estudos de Ferrero (2007) que comparou a eficiência da adsorção entre a várias espécies de serragem de madeira e o mesocarpo de avelã para os corantes azul de metileno, até 1000 mg/L e azul ácido 25 até 500 mg/L. A cinética de adsorção foi analisada de acordo com modelo de Lagergren, mas o melhor ajuste foi atingido por uma equação de segunda ordem. Os dados de equilíbrio foram processados de acordo com o modelo de Langmuir e valores da capacidade de adsorção para ambos corantes foi maior para o mesocarpo de avelã.

Batzias e Sidiras (2007) analisaram o efeito do pH sobre a cinética de adsorção de azul de metileno em serragem de madeira, a fim de avaliar o potencial da serragem como adsorvente de baixo custo para remoção de corante de águas residuais. O ponto zero de carga da serragem foi medido a fim de explicar o efeito do pH em termos de pH_{zpc} , pela titulação em massa e pelos métodos de titulação automática. A capacidade de adsorção foi estimada de acordo com o modelo de Freundlich e indicou que o aumento do pH melhora o comportamento da adsorção do material examinado. A adsorção inferior do azul de metileno a pH ácido é devido à presença de excessos de íons H^+ que competem com os cátions do corante pelos sítios de adsorção. À medida que aumenta o pH do sistema, o número de sítios carregados positivamente diminui enquanto o número de sítios carregados negativamente aumentam. Os sítios carregados negativamente favorecem a adsorção de corante catiônico

devido à atração eletrostática. O aumento do pH inicial de 8,0 para 11,5 aumenta a quantidade de corante adsorvida.

Monteiro (2010) estudou a eficiência da serragem de madeira e do mesocarpo de côco como adsorventes para íons metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+}) e corantes têxteis (vermelho e violeta brilhante de remazol). Os adsorventes estudados podem ser utilizados para corantes, mas não mostraram afinidades com os íons metálicos, a adsorção do corante violeta brilhante foi bem descrita pelo modelo de Langmuir e os outros sistemas não foram convenientemente modelados pelas equações de Langmuir e Freundlich.

Na tabela abaixo pode-se verificar alguns materiais de baixo custo estudados para remoção de corantes em solução aquosa.

Tabela1: Alguns materiais de baixo custo estudados para remoção de corantes em solução aquosa (GARG, 2004).

Adsorvente	Corantes	Remoção de corante (%)	Referência
Pó de bambu	Azul de metileno	96,2	KANNAN, SUNDARAM, 2001
Mesocarpo de côco	Azul de metileno	96,5	KANNAN, SUNDARAM, 2001
Mesocarpo de amendoim	Azul de metileno	96,4	KANNAN, SUNDARAM, 2001
Casca de arroz	Azul de metileno	96,1	KANNAN, SUNDARAM, 2001
Cairo sagueiro	Violeta ácido	95,0	NAMASIVAYAM et al., 2001
Cairo sagueiro	Azul brilhante ácido	76,6	NAMASIVAYAM et al., 2001
Palha de trigo branqueada	preto de remazol B e vermelho de remazol RB	54	ROBINSON, CHANDRAN, NIGAM, 2002
Palha de trigo pré-tratada com vapor	preto de remazol B e vermelho de remazol RB	56	ROBINSON, CHANDRAN, NIGAM, 2002
Palha de trigo pré-tratada com NaOH	preto de remazol B e vermelho de remazol RB	53	ROBINSON, CHANDRAN, NIGAM, 2002
Espiga de milho branqueada	preto de remazol B e vermelho de remazol RB	91	ROBINSON, CHANDRAN, NIGAM, 2002
Casca de cevada pré-tratada com NaOH	preto de remazol B e vermelho de remazol RB	60	ROBINSON, CHANDRAN, NIGAM, 2002
Casca de cevada	preto de remazol B e	59	ROBINSON, CHANDRAN,

branqueada	vermelho de remazol RB		NIGAM, 2002
Casca de cevada pré-tratada com NH_4OH	preto de remazol B e vermelho de remazol RB	49	ROBINSON, CHANDRAN, NIGAM, 2002
Casca de cevada pré-tratada com vapor	preto de remazol B e vermelho de remazol RB	51	ROBINSON, CHANDRAN, NIGAM, 2002
Pó de folha de neem	Verde brilhante	99,5	BHATTACHARYYA, SARMA, 2003

Para melhorar a eficiência dos adsorventes e atingir com melhor êxito o objetivo de remover corantes têxteis de águas residuais alguns pesquisadores têm realizado a modificação da superfície dos adsorventes trabalhados.

O estudo de Xing, Liu e Zhang (2010) foi o de modificar o bagaço de cana-de-açúcar com o dianidrido etilenodiaminotetracético para adsorver azul de metileno. A modificação mostrou-se satisfatória com uma eficiência de 85%. A adsorção máxima foi de 115,3 mg/g de acordo com o modelo de Langmuir. O estudo cinético mostrou o melhor coeficiente de correlação para o modelo de pseudo-segunda ordem.

A modificação química de bagaço de cana com anidrido maleico usando piridina como solvente após tratamento prévio de ultra-som foi estudada por Liu et al (2007a). Os parâmetros otimizados incluem pré-tratamento com ultrassom de 0–35 min, tempo de reação de 30–120 min, concentração de anidrido maleico pela razão do bagaço de cana seco e anidrido maleico de 1:0.3 a 1:1:1 e temperatura de reação 85–105°C necessária no processo. A extensão da maleação foi avaliada pela porcentagem de ganho de peso. Notou-se que o aumento da temperatura acima de 90°C teve um efeito prejudicial sobre o maleação. Evidências da maleação do bagaço foram fornecidos pela FT-IR e CP/MAS RMN ^{13}C e os resultados mostraram que ocorreu a maleação da celulose e hemicelulose nos C-2 e C-3 do bagaço. O bagaço natural e o modificado mostraram uma estabilidade térmica semelhante acima de 200 °C.

Liu et al. (2007b), estudaram a modificação química homogênea da celulose do bagaço de cana com anidrido succínico usando o líquido iônico cloreto de 1-alilo-3-metilimidazol como um meio de reação. Os parâmetros investigados incluem razão molar das unidades de anidrido succínico/anidroglicose na celulose na razão de 2:1 a 14:1 no tempo de reação de 30 a 160 min e temperatura de reação entre 60 e 110° C. Os derivados da celulose modificada foram preparados com baixo grau de substituição variando de 0,071 a 0,220. Os resultados mostraram que o aumento de temperatura de reação e do tempo de reação conduziu

a um aumento no grau de substituição de amostras de celulose. Os produtos foram caracterizados pela FT-IR e CP/MAS, Espectroscopia RMN ^{13}C e análise térmica. Verificou-se que a cristalinidade da celulose foi completamente interrompida no sistema de líquido iônico sob as condições indicadas. Os dados também demonstraram que essa modificação homogênea de celulose com anidrido succínico em cloreto de 1-alilo-3-metilimidazol resultou na produção de monoéster de celulose. A estabilidade térmica da celulose succinada diminuiu após a modificação química.

A palha de arroz foi modificada com ácido cítrico por Gong et al. (2006) como agente esterificante. Dois grupos carboxílicos livres introduzidos à palha de arroz esterificada foram carregados com íons sódio para produzir adsorvente catiônico potencialmente biodegradável. As capacidades de remoção do corante verde de malaquita da palha de arroz natural e modificada foram comparadas a fim de investigar o efeito da modificação química da palha de arroz sobre a sorção do corante catiônico. Os efeitos de vários parâmetros experimentais como pH inicial, quantidade de adsorvente, concentração de corante e tempo de contato foram investigados. A porcentagem de remoção do verde de malaquita por palha de arroz modificada obteve o valor máximo em pH 4. Foi verificado 1,5 g/L de adsorvente poderia remover quase completamente o corante da solução aquosa com uma concentração de 250 mg/L de corante. Sob a condição de 2,0 g/L de adsorvente usado, a porcentagem de verde malaquita adsorvido é acima de 93% ao longo de um intervalo de 100 a 500 mg/L de concentração de corante. As isotermas de adsorção seguem os modelos de Langmuir ou Freundlich. O equilíbrio de adsorção foram alcançados a cerca de 10 h. Os processos de sorção seguiram a cinética de pseudo-primeira ordem. Após a modificação química, a taxa de difusão intrapartícula constante, foi aumentada. Os resultados deste estudo indicaram que a palha de arroz modificada foi um excelente adsorvente para remoção de verde malaquita em solução aquosa.

Han et al. (2010) fizeram a modificação da palha de trigo com ácido cítrico e realizando a caracterização e verificando as propriedades de adsorção para íons de cobre e para azul de metileno. A análise termogravimétrica definiu três zonas de perda de massa as quais estão relacionadas à umidade, celulose e lignina. A análise de infravermelho determinou a presença de grupos carbonila e hidroxila entre outros na superfície do adsorvente. Estudos cinéticos indicaram que adsorção Cu^{2+} e do azul de metileno seguem o modelo de pseudo-segunda ordem. A adsorção pode ser controlada por transferência externa de massa seguida de transferência em massa por difusão intra-partícula. Os dados de equilíbrio de adsorção adequaram-se aos modelos tanto de Freundlich quanto de Langmuir. A quantidade máxima de

equilíbrio de Cu^{2+} e azul de metileno no modelo de Langmuir foi 39,17 e 396,9 mg.g^{-1} a 293 K, respectivamente. Os parâmetros da termodinâmica de adsorção dos sistemas indicam um processo endotérmico e espontâneo.

Pode-se verificar pelo levantamento realizado que os trabalhos que estudam adsorção de corantes têxteis por materiais alternativos disponíveis na literatura ainda não são suficientes e ainda há muito a ser investigado. Por este motivo estudou-se neste trabalho o emprego da serragem de madeira, modificada com anidrido succínico como adsorvente do corante violeta brilhante 5R remazol, visando a aplicação deste na remoção de corantes de águas residuais de indústrias têxteis.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Estudar a capacidade de adsorção da serragem de madeira modificada com anidridos orgânicos com relação a corantes têxteis.

3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar a serragem de madeira modificada com anidrido succínico quanto a presença de grupos funcionais específicos e estabilidade térmica;
- ✓ Verificar o efeito do pH na superfície do sólido modificado;
- ✓ Determinar o número de grupos ácidos incorporados ao material modificado via titulação;
- ✓ Determinar o efeito do tempo de contato no equilíbrio de adsorção;
- ✓ Estudar a influência do pH no equilíbrio de adsorção.
- ✓ Realizar estudo cinético utilizando equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em relação aos processos de adsorção estudados.
- ✓ Obter as isotermas de adsorção e verificar entre os modelos teóricos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Sips e Redlich-Peterson qual o mais adequado para isoterma experimental obtida.
- ✓ Avaliar a eficiência da matriz adsorvente na remoção de corante em água.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 O adsorvato

O corante têxtil violeta brilhante 5R remazol utilizado nesse estudo foi cedido pela Indústria de Toalhas São Carlos SA, localizada na cidade de São Carlos/SP. O corante foi utilizado na forma de solução aquosa, com concentrações variando de acordo com a sua absorção máxima.

4.2 O adsorvente

A serragem de madeira utilizada nesse estudo foi a Tatajuba (*Bagassa guianensis* Aubl pertencente a família Moraceae) obtida *in natura*, triturada, finamente pulverizada e peneirada de modo que sua granulometria obtida foi de 0,088 - 0,177 mm. Em seguida, o material foi quimicamente modificado conforme procedimento que será descrito posteriormente.

4.3 Soluções e Reagentes

As soluções foram preparadas empregando-se água destilada, e todos os reagentes empregados foram de grau analítico. Para a realização dos experimentos foram utilizados os reagentes: anidrido succínico (AS) (Aldrich), N,N-dimetilacetamida (DMA) (Synth), álcool etílico (Synth), ácido clorídrico (Synth), hidróxido de sódio (Nuclear); todos utilizados sem purificação prévia. A água destilada foi utilizada em todos os experimentos. Os tampões foram preparados de acordo com a literatura e empregados nos estudos do pH (MENDHAM, 2002).

4.4 Equipamentos

Utilizou-se para as pesagens uma balança Bioprecisa, modelo FA 2104N. Nos experimentos adsorptivos, para assegurar a agitação constante, foi empregada uma bandeja de agitação marca MLV. Para a determinação espectrofotométrica dos corantes foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis da VARIAN, modelo CARY50 e para a verificação e controle do pH, foi empregado o pHmetro PHTEK com faixa entre 0-14.

4.5 Métodos utilizados

4.5.1 Preparação do adsorvente

Após o processo de separação granulométrica para obtenção da fração entre 0,088 e 0,177mm, o material foi lavado com água deionizada diversas vezes até condutividade constante, em seguida foi seco em dessecador e estufa a 50°C. A modificação seguiu procedimento da literatura, (MELO et al., 2009) em que se modificou celulose com anidridos orgânicos na ausência de solvente, com a diferença que o tempo reacional foi reduzido significativamente. Um banho de areia foi previamente estabilizado a uma temperatura um pouco acima de 118° C, ponto de fusão do anidrido succínico. Um balão de reação contendo 31 g de anidrido succínico foi imerso no banho de areia e mantido, sob agitação magnética, até a fusão do mesmo. Após a fusão, 5 g de serragem de madeira lavada e seca foram despejadas dentro do balão e se deixou reagir por 20 min. Durante todo o processo o balão ficou fechado por um tubo secante de sílica gel para se evitar hidrólise do anidrido. Ao final da reação adicionou-se N,N'-dimetilacetamida (DMA) à mistura, em razão 6:1 entre DMA:anidrido, para remover o anidrido não-reagido, o qual solidifica ao ser resfriado durante a filtração. Filtrou-se a quente e lavou-se então o material obtido com água destilada, a fim de se remover a fase DMA/anidrido. Secou-se o material por 24 h a 25° C. Para garantir a reação, trabalhou-se com excesso de anidrido, estimando-se uma razão molar de mais de 10 vezes (anidrido: celulose). A Figura 8 mostra a reação proposta e o produto esperado, considerando-se que a modificação tenha ocorrido no carbono 6, na unidade monomérica de celulose.

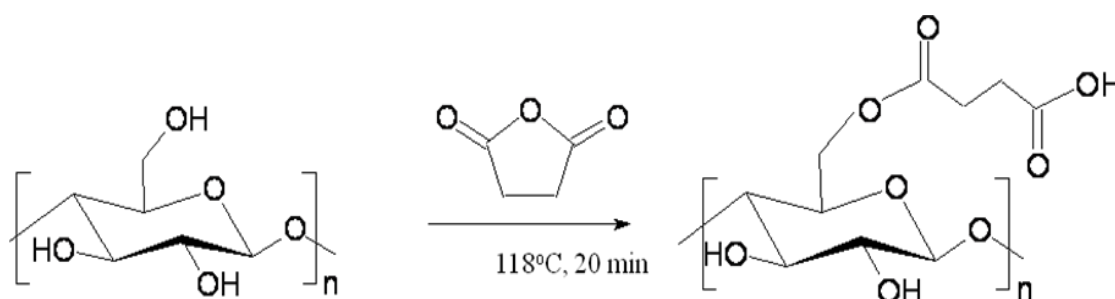


Figura 8: Reação da serragem de madeira com anidrido succínico - SMAS.

4.5.2 Caracterização dos Adsorventes

Espectroscopia na região do infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no estado sólido, Análise elementar, Termogravimetria e Difratomia de Raios X foram realizados do Instituto de Química da UNICAMP. Os espectros de infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro FTIR Bomem da série MB, pelo método sólido-sólido, por dispersão de 1 % de amostra em KBr e empastilhamento, 32 varreduras, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) do núcleo de ^{13}C no estado sólido foram obtidos no espectrômetro Bruker AC300, com tempo de contato de 3 minutos. O tempo de repetição foi de 3 segundos e a frequência utilizada foi de 4 KHz e um rotor de 7 mm. A termogravimetria foi utilizada como método de determinação da estabilidade térmica dos compostos e para verificar a efetividade das modificações sugeridas. As perdas de massa foram determinadas em um instrumento da DuPont, modelo 9900, numa faixa de temperatura ambiente até 1000° C à uma razão de aquecimento 1,67 K s^{-1} , sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. Os difratogramas foram obtidos no difratômetro da Shimadzu modelo XRD7000. A voltagem utilizada foi de 40 kV, corrente de 30 mA, utilizando Cu como fonte de radiação ($\text{CuK}\alpha$, $\alpha = 154,06 \text{ pm}$) e varredura de 1,4 a 70° com variação de 5° min^{-1} .

4.5.3 Titulação dos grupos carboxílicos

Para a comprovação das reações da celulose com anidrido, foi realizada a titulação dos grupos ácidos que se formam durante a reação. Para isso, foram pesadas amostras de aproximadamente 0,1000 g de da matriz sintetizada, em triplicata, suspendendo-se em 0,100 L de solução padronizada de NaOH de concentração 400,0 mg/L. Após agitação por 30 minutos, as soluções foram filtrada e alíquotas de 0,020 L do sobrenadante foram tituladas com uma solução de HCl 365,0 mg/L. Assim estimou-se a quantidade de grupos funcionais ácidos em miligrama por grama da serragem de madeira modificada, de acordo com a seguinte equação (KARNITZ et al., 2007):

$$Q_{\text{COOH}} = \left[\frac{(C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) - (5 \times C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})}{m} \right] \quad (15)$$

Em que C_{NaOH} , C_{HCl} , V_{NaOH} e V_{HCl} , correspondem respectivamente às concentrações (mg/L) e aos volumes (L) utilizados de NaOH e de HCl, e m (g) corresponde a massa utilizada da matriz.

A solução de NaOH utilizada para esse experimento foi padronizada com o padrão primário biftalato de potássio e a solução de HCl foi padronizada com a solução padrão de NaOH obtida.

4.6 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, a partir da agitação mecânica de frascos de polietileno contendo 0,0250 g da matriz adsorvente SMAS em 10,0 mL de solução de VR5. Após o processo de adsorção a suspensão foi centrifugada e a concentração do corante no sobrenadante foi determinada por espectrofotometria no UV-VIS. Todos os ensaios foram feitos sob pressão e agitação constante em temperatura de 25°C. O processo de adsorção foi investigado em meio aquoso e as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente foram obtida pela equação:

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V_s \quad (16)$$

Onde C_i e C_f correspondem à concentração inicial e final do corante, respectivamente; m equivale a massa do adsorvente (g); V_s ao volume da solução de corante utilizada (L) e q é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg/g).

4.6.1 Determinação do ponto de carga zero (pH_{zpc})

O ponto de carga zero da matriz modificada foi determinado através do método da adição de sólidos (BALISTRERI, MURRAY, 1981). Foram adicionados 50,0 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl em frascos de polietileno. O valor de pH de cada recipiente foi ajustado com soluções de 0,1 mol/L de HCl e/ou NaOH para pHs de 1,0 a 12,0. O pH inicial da solução (pH_i) foi medido e anotado. Foram adicionados 20,0 mg da matriz a solução e a suspensão foi agitada por 24 horas. Após esse tempo o valor do pH final (pH_f) foi anotado. A diferença entre o pH inicial e final foi calculada ($\Delta pH = pH_i - pH_f$) e feito o gráfico de ΔpH em função de pH_i. O valor de pH_i onde ΔpH for 0 é chamado ponto de carga zero (pH_{zpc}), do material.

4.6.2 Estudo do pH na adsorção

O estudo da influência do pH inicial foi realizado utilizando-se soluções tampão de pH 1,0 a 6,0 (preparadas com KCl, HCl, NaOH, e com $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) e com as soluções do corante em concentração de 100 mg/L. A solução do corante ficou em contato com a matriz sob agitação constante por 24 horas. Após o tempo de contato a suspensão foi centrifugada e o sobrenadante foi separado para determinar a quantidade de corante adsorvido.

4.6.3 Cinética de Adsorção

O estudo cinético foi realizado no pH 2,0, o qual foi verificado pelo estudo do pH como aquele em que ocorre a adsorção máxima. O procedimento utilizado foi semelhante ao utilizado no estudo do pH, variando-se apenas o tempo de contato entre 5 e 120 minutos. Os dados experimentais obtidos com os experimentos cinéticos foram estudados com as equações cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

4.6.4 Isotermas de Adsorção

Os ensaios para obtenção das isotermas de adsorção foram realizados da mesma maneira já descrita anteriormente, porém variando-se as concentrações do corante de 20 a 200 mg/L em pH ótimo de adsorção e no tempo de equilíbrio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do adsorvente

5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica muito utilizada para a caracterização de superfícies modificadas, uma vez que possibilita avaliar de modo qualitativo a presença de grupos funcionais ancorados ao material. No trabalho aqui apresentado, esta avaliação foi feita por comparação dos espectros da serragem de madeira antes de depois da modificação com anidrido succínico. Para tanto, inicialmente foram feitas

as atribuições das bandas características do material de partida, para em seguida identificar o aparecimento de bandas relativas à nova molécula ligada. Os espectros de infravermelho da serragem de madeira *in natura* e após a modificação com anidrido succínico são apresentados na Figura 9.

Como podemos observar, o espectro da serragem de madeira mostra bandas características às de outros materiais lignocelulósicos reportados na literatura. Ao se comparar, no entanto, com o espectro da celulose, nota-se que aparece um número considerável de bandas na região abaixo de 930 cm^{-1} , que são notadamente característicos de grupos presentes na lignina (TSEK et al., 2005). A Tabela 2 mostra as principais atribuições para a serragem de madeira e serragem de madeira modificada com anidrido succínico.

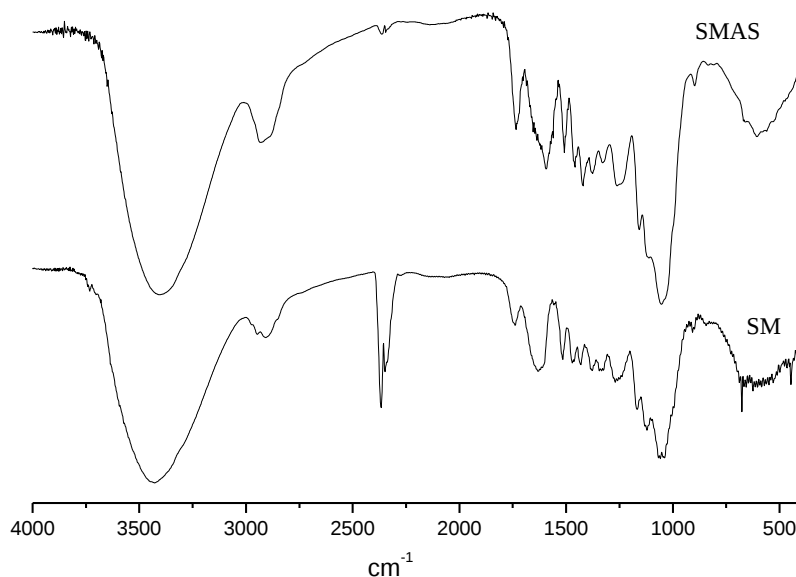


Figura 9: Espectros na região do infravermelho de madeira (SM) e serragem de madeira modificada com anidrido succínico (SMAS) em pastilha de KBr.

Tabela 2: Bandas características no espectro de infravermelho para serragem de madeira e serragem de madeira modificada.

Processo		Número de onda (cm ⁻¹)		
Grupo funcional	Modo vibracional	SM (MONTEIRO, 2010)	SMAS	Literatura
O-H	Estiramento	3415	3396	3600-3200 (WIBOWO et al., 2006)
C-H	Estiramento assimétrico	2889	2916	2930 (SHIN, KARTHIKEYAN, TSHABALALA, 2007)
C = O	Estiramento	1730	1732	1735-1685 (PUZIY et al., 2005)
H ₂ O	Água adsorvida	1640	-	1630 (SHIN, KARTHIKEYAN, TSHABALALA, 2007)
C = O	Estiramento assimétrico	1602	-	1605 (GURGEL et al. 2009)
Aromáticos	Estiramento do anel	-	1579	1580 (GURGEL et al. 2009)
C-C aromático	Vibração de esqueletos aromáticos	1508	1510	1500 (DORADO et al., 2001)
CH ₂ anel pirano (lignina)	Flexão simétrica	1465	-	1465 (COLOM et al., 2003)
CH aromático	Deformação assimétrica e vibrações de esqueletos aromáticos	-	1454	1440-1460 (TSERKI et al., 2005)
CH ₂ (celulose)	Flexão	1425	1424	1426 (KHASBAATAR, CHOI, KO, 2007)
C-O-H	Deformações por dobramento no plano	1419	1416	1418 (GURGEL et al. 2009)
δ(C-H)	Deformação simétrica	1377	1374	1375 (TSERKI, et al.,

	no plano por polissacarídeos			2005)
O – H	Flexão no plano	-	1325	1331 (COLOM, et al., 2003)
C – O	Estiramento	1260	-	1235-1270 (TSERKI, et al., 2005)
C-O-C	Vibração do estiramento de valência assimétrica	1126	1159	1168 (GURGEL et al. 2009)
C-O-C	Vibração do estiramento de éter alifático	1041	1054	1060 (GURGEL et al. 2009)
C – H	Deformação de celulose	898	896	898 (TSERKI, et al., 2005)
O – H	Flexão fora do plano	615	672 e 609	669-600 (TSERKI, et al., 2005)

De acordo com o apresentado na Tabela 1, no espectro da serragem modificada com o anidrido as bandas que aparecem são semelhantes às aquelas do material *in natura*, com exceção da banda em 1732 cm^{-1} , que ficou mais intensa, como pode ser observado na Figura 9, a qual é atribuída ao estiramento da carbonila dos ésteres formados durante essa reação (GURGEL, FREITAS, GIL, 2008; GURGEL et al. 2008; GURGEL et al. 2009). O aparecimento dessa banda comprova o sucesso da modificação na superfície serragem de madeira, a partir da reação das hidroxilas primárias com o reativo anel cíclico de cinco membros do anidrido succínico.

A intensidade da banda em torno de 896 cm^{-1} é devido a deformação do C–H da celulose. O não aparecimento da banda em 1850 cm^{-1} que corresponde ao anidrido livre demonstra a pureza do material. As bandas em $672\text{ e }609\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à flexão O-H fora do plano dos aromáticos presentes na lignina (TSERKI, et al., 2005).

5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C .

Estudos mostram que RMN ^{13}C é mais adequado que o RMN ^1H para caracterização de celulose e derivados de celulose (TSERKI, et al., 2005). A Figura 10 mostra o espectro de RMN ^{13}C para SMAS, onde podemos observar os sinais que representam os deslocamentos químicos atribuídos aos seis carbonos presentes numa unidade monomérica de celulose. Para melhor entendimento, o espectro de RMN ^{13}C da celulose foi acrescentado à Figura 10 para fins de comparação. Os sinais relacionados às partes cristalinas e amorfas atribuídos ao carbono 6 são respectivamente 64 e o ombro em torno de 55 ppm e sugere que os grupos hidroxilas do complexo do carboidrato tenha sido esterificado pelo anidrido succínico (SAFOU-TCHIAMA et al., 2007). Os sinais em 88 e 83 ppm referem-se ao C4 sendo o primeiro sinal indicativo a uma região de maior cristalinidade e os sinais menos formados são atribuídos a regiões de menor cristalinidade, regiões superficiais e regiões amorfas. A região entre 75 e 70 ppm refere-se aos carbonos C2, C3 e C5 e pouca informação sobre a cristalinidade do material pode ser obtida a partir destes carbonos, mesmo estando os carbonos 2 e 3 ligados às hidroxilas. O sinal em 105 ppm refere-se ao carbono C1 e assim como os carbonos 2, 3 e 5, não está relacionado à cristalinidade, mas este pico é essencial para distinção do tipo de celulose. Os espectros de RMN de ^{13}C dos derivados de celulose mostram uma relação entre o desaparecimento ou diminuição dos picos relacionados à cristalinidade. Em 64 ppm o pico torna-se mais estreito. Esta região relaciona-se ao grau de cristalinidade do C6 e tal estreitamento é um indicativo de que as reações ocorreram nas regiões de baixa cristalinidade. Os outros picos, em torno de 88 e 83 ppm, também estão relacionados à cristalinidade, comprovando que a supraestrutura cristalina permanece quase inalterada e que as reações ocorrem nas partes amorfas e superficiais da estrutura do biopolímero (ATALLA, VANDERHART, 1999). Além dos sinais característicos da celulose, o espectro da serragem de madeira modificada apresenta ainda picos que aparecem na região entre 105 e 160 ppm e são específicos de carbonos aromáticos da lignina e o pequeno pico em 153 é atribuído aos C3 e C5 das unidades de siringila (LIU et al., 2007a). A presença de um sinal a 172 ppm, referente a carbonila dos carbonos 7 e 10, e o grupo metilênico a 32 ppm, carbonos 8 e 9, evidencia a ocorrência das reações (CHANG, 2001).

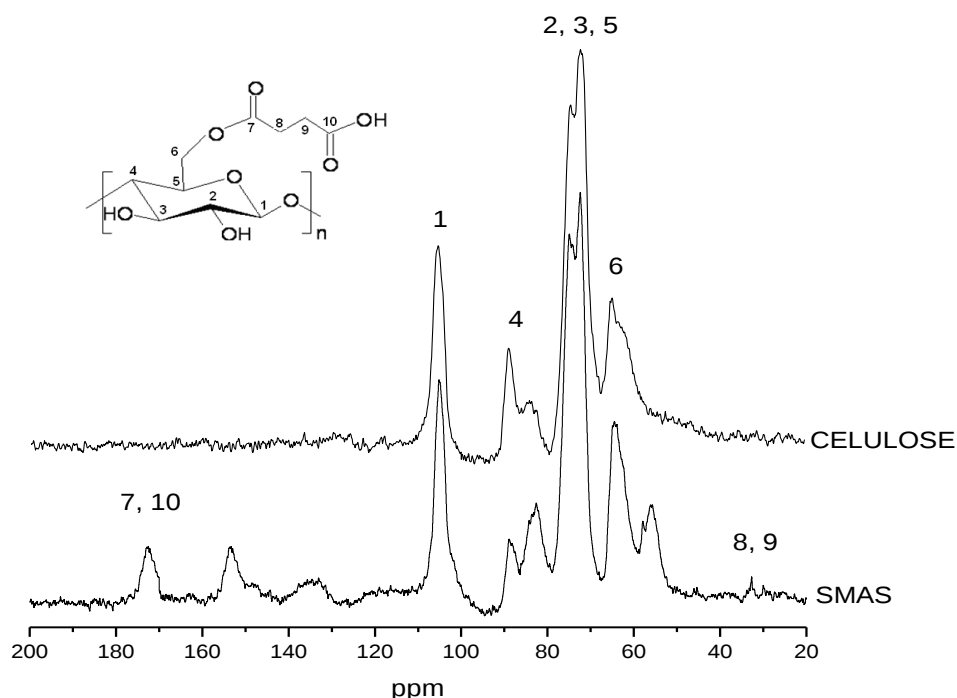


Figura 10: Espectro de RMN ^{13}C da serragem de madeira modificada com anidrido succínico (SMAS).

5.1.3 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas desempenham um importante papel na determinação da estabilidade térmica dos materiais estudados, além de fornecer dados quantitativos quanto à efetividade das perdas de massa. As curvas termogravimétricas da serragem modificada com anidrido succínico e serragem *in natura* estão apresentadas na Figura 11. Comparando-se com o material *in natura*, os materiais apresentaram comportamento semelhante no que diz respeito a decomposição, sendo que o material modificado apresentou uma zona de perda de massa a mais que o material *in natura*. Entretanto a primeira zona que ocorre até a temperatura aproximada de 90°C não deve ser levada em consideração para fins de estabilidade térmica, pois é atribuída simplesmente à liberação da água fisicamente adsorvida na superfície dos materiais (HAN et al., 2010), essa perda de umidade corresponde a 1,23% da massa do material modificado como pode ser observado na Tabela 3.

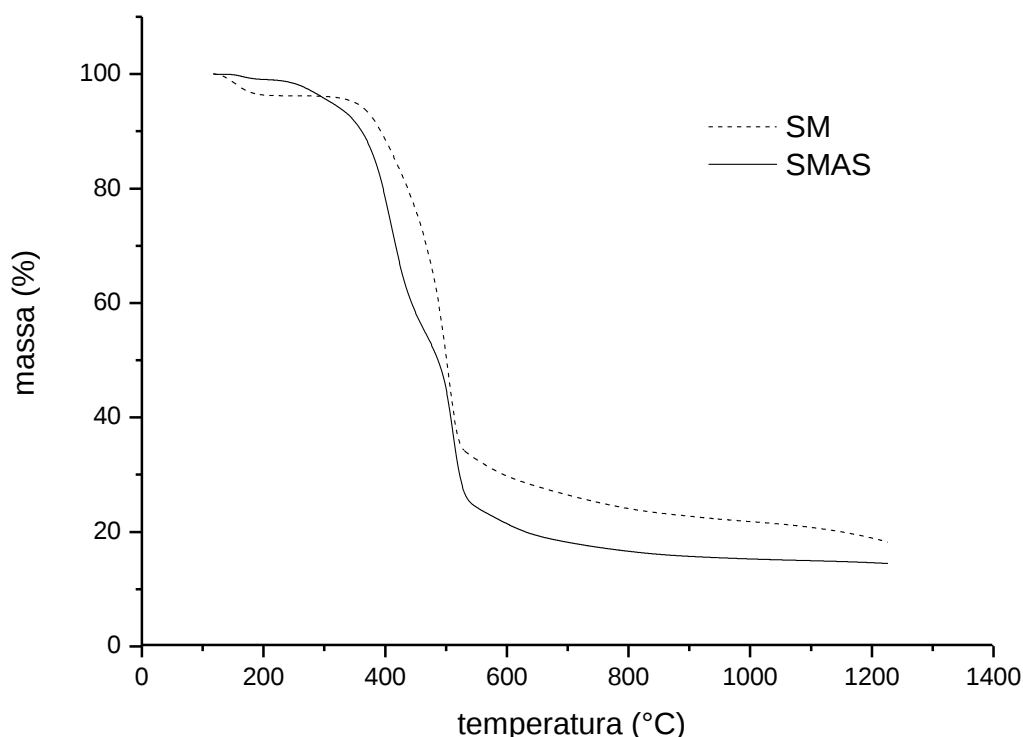


Figura 11: Curva termogravimétrica da serragem de madeira (SM) e da serragem de madeira modificada com anidrido succínico (SMAS). Experimento realizado em atmosfera de nitrogênio.

A segunda etapa de decomposição deste mesmo material ocorre em média entre as temperaturas de 150 a 320°C. Essa zona de perda de massa está associada à decomposição de materiais lignocelulósicos, os quais são constituídos de mistura de celulose, hemicelulose e lignina, onde ainda cada uma dessas frações pode ser ainda considerada como uma mistura de biopolímeros (TSERKI et al, 2005). A perda de massa nessa faixa de temperatura é de 44,68% (Tabela 3). O terceiro evento atribuído à decomposição acontece em média entre as temperaturas 320 a 372°C, onde ocorre uma perda de massa de 18,47% que pode ser atribuída a saída do grupo carboxílico.³ A decomposição não é total, e o resíduo formado não foi caracterizado, entretanto pode corresponder a formação de carbono. Em processos de degradação como estes ocorrem reações como a condensação das hidroxilas dos carbonos 2 e 3, conversão dos ácidos e ésteres diretamente a dióxido de carbono e também perda da fibra da celulose devido a diminuição das cadeias poliméricas. A modificação química da serragem conservou a resistência à degradação térmica como se esperava.

Tabela 3: Percentuais de perdas de massa (%) e respectivos intervalos de temperatura (°C) para a serragem de madeira (SM) e serragem de madeira modificada com anidrido succínico (SMAS).

MATERIAL		MATERIAL	
SM (MONTEIRO, 2010)		SMAS	
FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	PERDA DE MASSA (%)	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	PERDA DE MASSA (%)
50 - 100	3,8	50 - 120	1,23
150 - 450	64,7	150 - 320	44,68
455 - 1000	12,2	320 - 372	18,47
-	-	372 - 1000	10

5.1.4 Difractometria de Raios X

Apesar de fins cristalográficos não se encontrarem entre os principais objetivos deste trabalho, foi gerado um difratograma da serragem modificada com anidrido succínico com a intenção de observar diferenças entre a celulose e a serragem modificada. Na Figura 12 é mostrado o difratograma de Raios X da serragem depois da modificação.

A maneira de se calcular o grau de cristalinidade em cadeias celulósicas no estado sólido é a partir de comparações entre as intensidades relativas dos planos cristalográficos 002, utilizando as leis de Bragg e Scherrer. Entretanto, o grau de cristalinidade é estudado, em geral, para espécies de celulose e não para compostos derivados de celulose. Sendo assim, a análise dos difratogramas dos materiais modificados é somente para fins de comparação com o material *in natura*, a fim de procurar indícios que possam comprovar a modificação da superfície.

Nos gráficos da serragem *in natura* e da modificada aparecem picos bem definidos em 2θ igual a $22,0^\circ$ e os outros picos aparecem sobrepostos como um ombro em torno de $17,0^\circ$, sendo este ombro menos definido no gráfico da serragem modificada. O “ombro” indica que os materiais são ricos em lignina e hemicelulose (TSERKI, 2005).

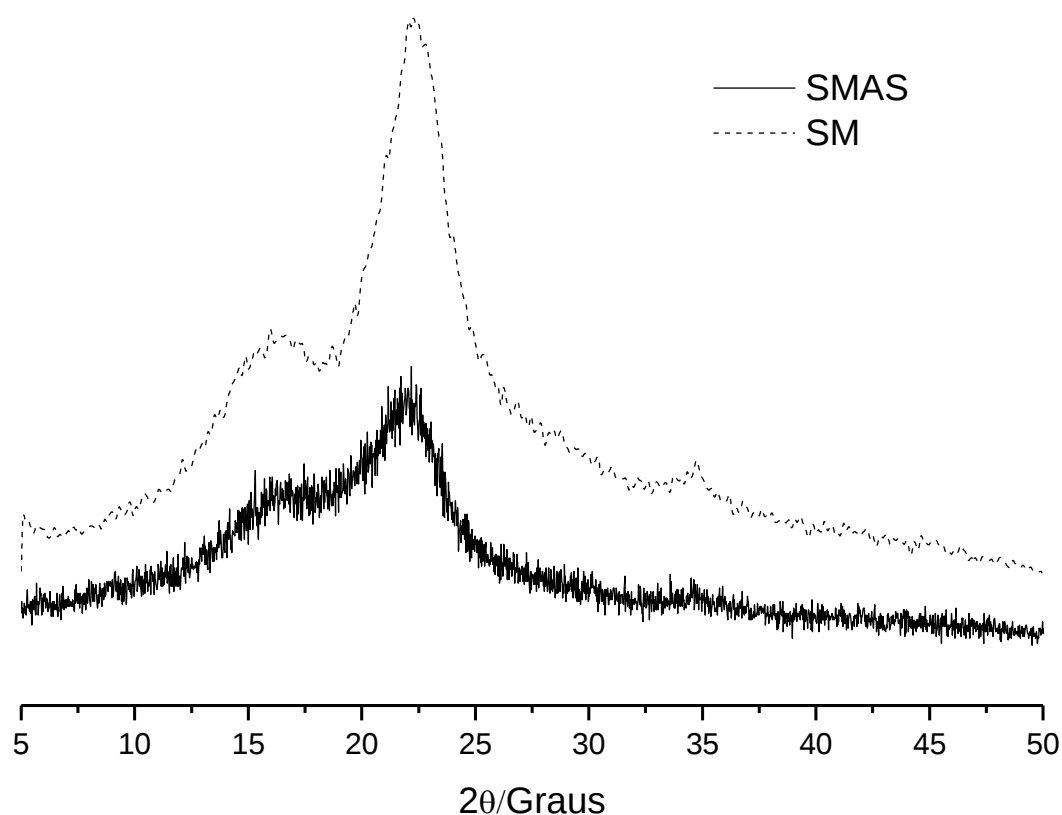


Figura 12: Difratoograma de Raios X da serragem de madeira (SM) e serragem de madeira modificada com anidrido succínico (SMAS).

5.1.5 Determinação da quantidade de ácidos carboxílicos

De acordo com o proposto as modificações deveriam ocorrer na parte celulósica do material e a estrutura esperada seria a mostrada na Figura 8. A introdução de grupos carboxílicos na superfície da serragem de madeira foi comprovada pelos espectros na região do infravermelho e por RMN ^{13}C . Contudo, fazia-se necessária a titulação para confirmar e quantificar os grupamentos ácidos incorporados ao material. A Tabela 4 mostra a quantidade de ácidos encontrada para a matriz modificada e para a serragem *in natura*.

Tabela 4: Determinação da quantidade de grupos carboxílicos, $n = 3$.

Materiais	Q_{COOH} (mmol g⁻¹)	Q_{COOH} (mg.g⁻¹)
SM	0,15 ± 0,05	12,47 ± 0,05
SMAS	3,96 ± 0,10	151,54 ± 0,10

Os resultados aqui apresentados são comparáveis com os encontrados na literatura, quando se modificou diferentes fontes de celulose com anidrido succínico (GURGEL et al, 2008, GURGEL, GIL, R., GIL, L. 2008). Pode-se verificar que houve um aumento considerável nos grupos carboxílicos do material modificado em comparação com o material *in natura* o que confirma a modificação da superfície da serragem, atestando que grupos carboxílicos foram introduzidos na matriz através das reações com o anidrido succínico. Espera-se que com esse novo grupo funcional a superfície da serragem possa ser capaz de reter o VR5 com mais eficiência, pois verificou-se que a modificação da superfície do material aumentou cerca de 26 vezes a quantidade de grupos carboxílicos no adsorvente.

5.2 Determinação do ponto de carga zero (pH_{zpc})

Ao estudar fenômenos como a adsorção, devemos nos preocupar em conhecer os fatores que atuam sobre a superfície do material em estudo e de que forma eles influenciam o sistema que está sendo investigado. O estudo do ponto de carga zero de um material é um importante parâmetro a ser considerado porque ele fornece informações úteis sobre o comportamento de cargas na superfície dos adsorventes em função do pH do meio, por este motivo determinou-se o ponto de carga zero do adsorvente em questão.

A Figura 13 mostra o gráfico de $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$ em função do pH_i , o qual descreve o comportamento da carga da superfície da matriz modificada. Como se observa, em pHs baixo, ocorre pequena retenção de prótons pelos materiais, com leve aumento no valor do pH_f o qual permanece constante até pH_i próximo de 2. Após esse valor de pH_i , a retenção de prótons começa a aumentar, isso ocorre até o pH_i em torno de 4. A partir daí essa retenção diminui gradativamente e em pH_i próximo de 6,4 as cargas positivas e negativas são equivalentes. É esse ponto que chamamos de ponto de carga zero, pH_{zpc} , que corresponde ao valor onde a curva intercepta o ponto onde $\Delta\text{pH}=0$. Após esse ponto, a superfície dos materiais começa a liberar os prótons e consequentemente ocorre a diminuição do valor de pH_f . Esse processo ocorre até em torno de pH_i 11 onde começa novamente a atração dos prótons pela superfície dos materiais.

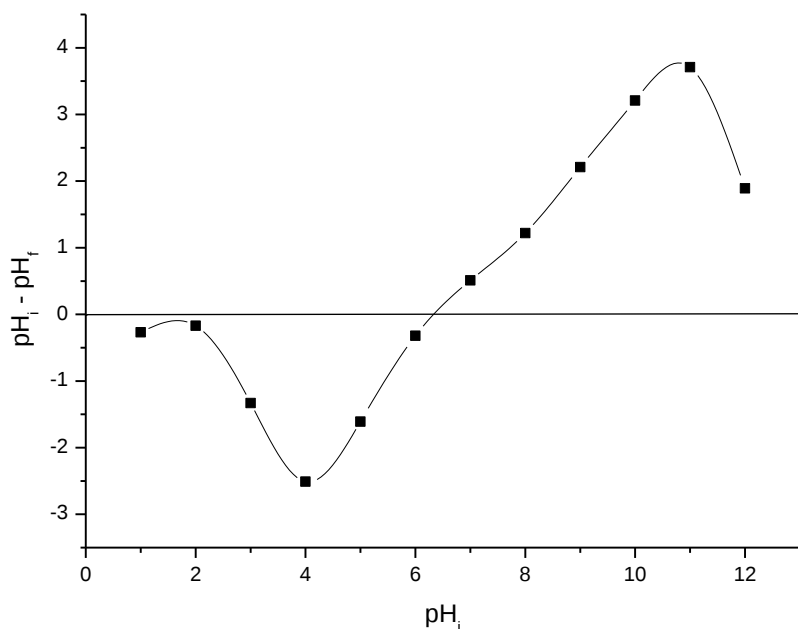


Figura 13: *Ponto de carga zero do SMAS.*

Verificado esse comportamento na superfície das matrizes, pode-se afirmar que a adsorção de carga positiva é favorecida quando o pH da solução é maior que o pH_{zpc} do material, enquanto que a adsorção de carga negativa, por sua vez, é favorecida para pH menores que o pH_{zpc} (VIEIRA et al, 2009). Então é de se esperar que a adsorção do VR5 pela matriz seja favorecida em meios cujos valores de pH sejam menores que o pH_{zpc} de cada material.

5.3 Estudo do pH na adsorção

O pH do meio no qual ocorre a adsorção é um importante fator de estudo em processos adsorptivos. O pH altera o equilíbrio químico dos grupos iônicos presentes nas matrizes adsorventes e no adsorvato, influenciando assim em suas interações eletrostáticas.

Visando encontrar o pH mais adequado para remoção do corante violeta brilhante 5R remazol realizou-se o estudo da influência do pH na adsorção deste corante sobre a superfície da serragem de madeira modificada com o anidrido succínico (SMAS).

Um fator desfavorável para o emprego de materiais lignocelulósicos como adsorventes é a facilidade com que os mesmos podem liberar extrativos para o meio. Monteiro (2010) realizou o estudo do pH para verificação do comportamento desta serragem *in natura* para utilização como adsorvente do mesmo corante. Foi observado que a concentração de extrativos é dependente do pH e cresce a medida que este aumenta. Mesmo após exaustiva lavagem, estes materiais liberam extrativos para o meio aquoso, o que reduz suas aplicações como adsorventes. Segundo Monteiro, este fenômeno parece ser crítico para as matrizes estudadas em seu trabalho, mas é intensificado para a serragem de madeira. Mesmo em pH ácido as elevadas absorvâncias denunciam a presença de extrativos, mas a aplicação como adsorventes se torna mais crítica em regiões alcalinas. Sendo assim, em seu trabalho só foi estudado a eficiência da adsorção de corantes em meios unicamente ácidos.

Outra consequência deste estudo é que estes extrativos, a julgar pela tendência da extração em função do pH, devem participar de equilíbrios de protonação e, portanto, prejudicar a precisão da estimativa do parâmetro pH_{zpc} .

Estudos mostram que o pH_{zpc} da serragem de madeira *in natura* é 6,1 (MONTEIRO, 2010), entretanto quando se introduz na sua superfície agentes que podem alterar sua estrutura química, como é o caso do anidrido ácido, que atribui certos sítios ativos, é esperado que haja uma modificação no valor do pH_{zpc} . Nesse caso, o valor de pH_{zpc} teve um ligeiro aumento, o que não era esperado, já que foram introduzidos grupos ácidos. A falta de precisão no método, mencionado anteriormente, pode estar relacionado ao fato do valor do pH_{zpc} do adsorvente modificado (SMAS) ser superior ao encontrado por Monteiro no adsorvente *in natura*, podendo ser considerada pouco significativa a diferença de 0,3 encontrada entre os dois valores. Apesar desta diferença, entende-se que a interpretação do resultado não sofre alteração, no que diz respeito à verificação do melhor pH para adsorção do corante em questão.

Devido os resultados dos estudos encontrados por Monteiro (2010) a variação do pH do nosso estudo foi realizado apenas entre os valores de 1,0 e 6,0.

Os resultados experimentais relativos à capacidade de adsorção em função do pH mostram influência dessa propriedade no processo de adsorção do material estudado. Pode-se constatar uma grande diferença na quantidade adsorvida quando há variação no pH do meio. Conforme pode ser visto na Figura 14 a maior quantidade de corante adsorvido foi em pH 2,0, como era de se esperar, considerando que nesse pH a superfície está protonada, favorável portanto a adsorção de espécies aniônicas. De acordo com essa interpretação, deveria se esperar maior adsorção em pH 1,0, quando o meio está ainda mais protonado. Entretanto,

nesse pH, a quantidade adsorvida foi inferior à quantidade adsorvida em pH 2,0, o que pode indicar uma competição pelas espécies carregadas positivamente, ou seja, em pH 1,0 é possível que o corante também esteja protonado, o que dificultaria a adsorção.

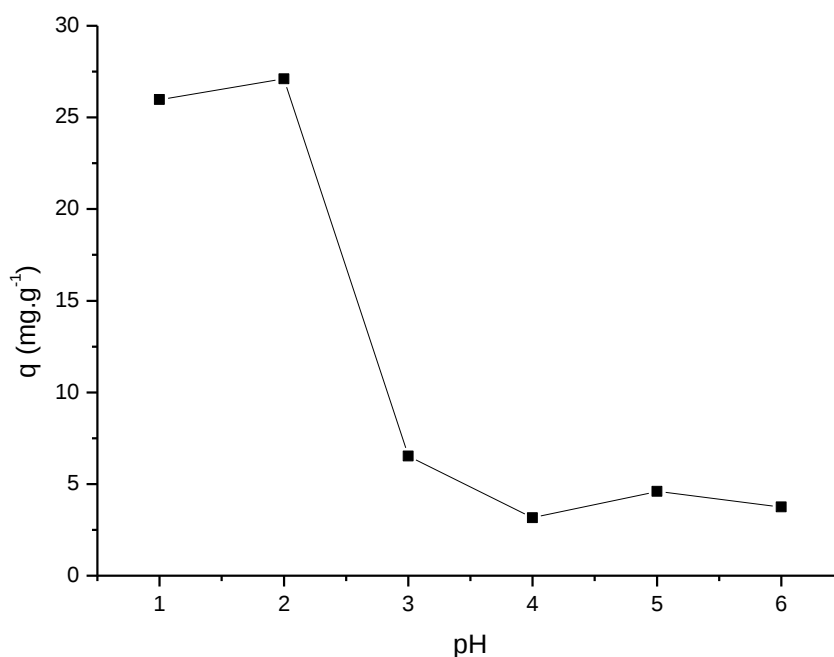


Figura 14: *Influência do pH na adsorção do violeta brilhante 5R remazol pela serragem de madeira modificada com anidrido succínico.*

Os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com os observados na literatura para adsorção de corantes reativos com adsorventes lignocelulósicos como exemplo temos os estudos feitos por Namasivayam (2001) que utilizou resíduos de fibra de côco como adsorvente para remoção de corantes ácidos e básicos em pH de 2 a 4 e Monteiro (2010) que utilizou a serragem de madeira *in natura* para adsorver o corante violeta brilhante 5R remazol também em pH 2,0.

5.4 Cinética de Adsorção

No processo de adsorção é necessário um tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato para que o sistema entre em equilíbrio. Esse tempo depende da quantidade dos adsorventes, da concentração do adsorvato, da temperatura, da pressão e da velocidade de

agitação do sistema. O processo de adsorção foi realizado através da agitação constante de 10 mL da solução de corante na concentração de 100 mg/L contendo 0,0250g do adsorvente por 24h. A seguir serão mostrados os resultados experimentais da influência do tempo de contato para o adsorvente frente ao VR5, obtidos à temperatura de 25° C, pressão e agitação constantes, em pH ótimo de adsorção e em meio aquoso.

A Figura 15 descreve o comportamento da adsorção em função do tempo, para a matriz estudada em pH 2,0, o qual foi definido como ótimo para adsorção. Como pode ser observado, a partir de 90 minutos de contato entre o adsorvente e o VR5, a quantidade adsorvida torna-se constante, isso quer dizer que para a matriz estudada esse tempo é suficiente para que ocorra o equilíbrio na superfície adsorvente.

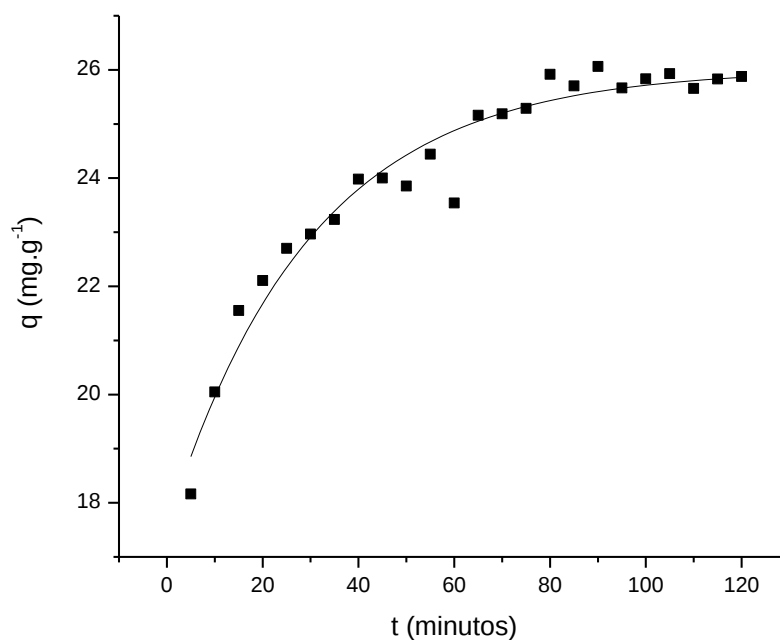


Figura 15: Efeito do tempo de contato na adsorção de VR5 em meio aquoso frente ao SMAS. Temperatura=25° C. pH= 2,0. [VR5]_i= 100 mg L⁻¹.

Os estudos experimentais de estabelecimento do tempo necessário para que o processo de adsorção entre em equilíbrio foram submetidos a tratamentos matemáticos com as equações cinéticas de pseudo primeira e segunda ordem com o intuito de examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção.

O coeficiente de correlação, R^2 , mostrou-se $< 0,99$ para a cinética de pseudo-primeira ordem, e o comportamento não linear também pode ser verificado na Figura 16. O

valor da quantidade adsorvida por grama de adsorvente, obtido experimentalmente, $q_{e,exp}$, é bem maior que o valor calculado pela equação de primeira ordem, $q_{e,cal}$. Dessa forma pode-se afirmar que o modelo de pseudo-primeira ordem não é satisfatório para descrever o comportamento cinético do sistema de adsorção estudado.

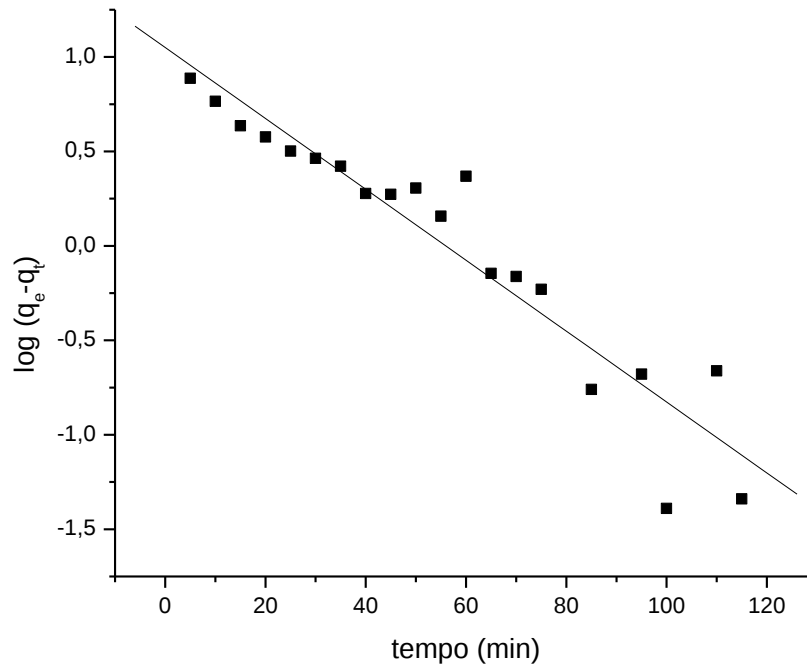


Figura 16: Linearização de acordo com a equação de pseudo-primeira ordem da adsorção de VR5 em meio aquoso frente a SMAS. Temperatura=25° C. pH= 2,0.

O sistema estudado mostrou-se bastante satisfatório em relação ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A Figura 17 mostra o comportamento linear de acordo com a equação de pseudo-segunda ordem para o sistema de adsorção em meio aquoso. Os dados obtidos mostram boa correlação com os dados experimentais. O coeficiente de correlação, R^2 , foi superior a 0,990. O valor calculado da quantidade adsorvida por grama de adsorvente, $q_{e,cal}$, está muito próximo do valor experimental, $q_{e,exp}$. Dessa forma pode-se considerar o modelo de pseudo-segunda ordem adequado para descrever o comportamento do sistema de adsorção aqui estudado.

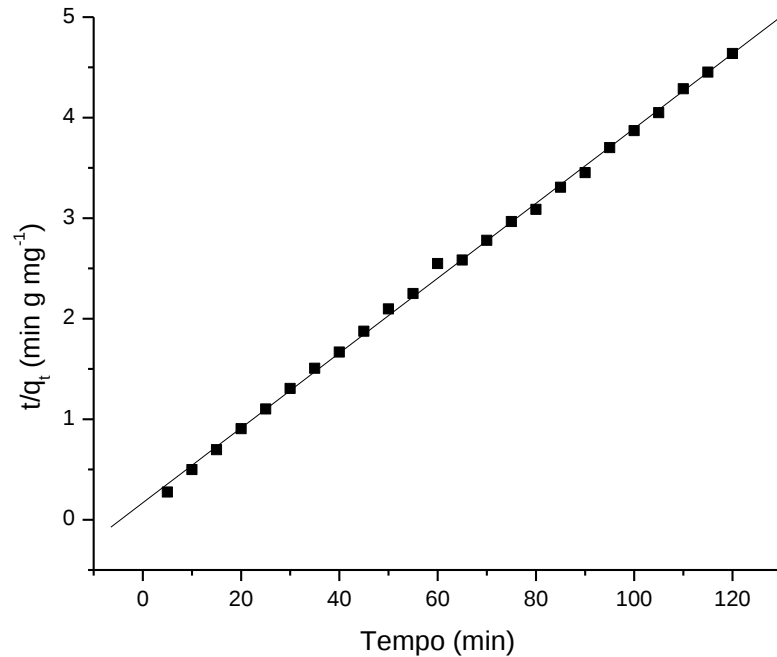


Figura 17: Linearização de acordo com a equação de pseudo-segunda ordem da adsorção de VR5 em meio aquoso frente à SMAS Temperatura=25° C.

A Tabela 5 mostra os parâmetros obtidos com a adequação aos modelos cinéticos citados.

Tabela 5: Parâmetros cinéticos obtidos com a equação de pseudo-primeira ordem e segunda ordem para a adsorção de VR5 pela matriz estudada em meio aquoso.

$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem (meio aquoso; pH 2,0; T = 25° C)			Pseudo-segunda ordem (meio aquoso; pH 2,0; T = 25° C)			
	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
25,88	11,223	-0,04	0,896	26,84	0,0083	5,96	0,999

Em trabalhos publicados na literatura, observa-se que a maioria segue o modelo de pseudo-segunda ordem, como por exemplo podemos citar a adsorção de diversos corantes têxteis por mesocarpo de coco verde (MONTEIRO, 2010), mesocarpo de côco babaçu (VIEIRA et al., 2009) para a adsorção dos corantes azul de remazol, rubi S2G, vermelho de

remazol, violeta brilhante 5R remazol e indantreno verde oliva (VIEIRA et al., 2009), e serragem de madeira *in natura* (MONTEIRO, 2010). Neste trabalho o tempo de equilíbrio foi de 90 minutos, enquanto que com a serragem de madeira não modificada analisada por Monteiro (2010) para os corantes vermelho RB 133% remazol e violeta brilhante 5R remazol o tempo de equilíbrio foi de 480 minutos. Em relação ao tempo de equilíbrio consideravelmente menor, avalia-se que se obteve, a partir da modificação com anidrido succínico, uma superfície com maior capacidade de interação com o violeta brilhante remazol.

5.5 Isotermas de adsorção

As curvas de adsorção são mais conhecidas como isotermas e mostram o comportamento das concentrações dos íons no equilíbrio de adsorção em função da quantidade adsorvida por grama de adsorvente.

Os procedimentos para obtenção da isoterma experimental foram realizados em pH ideal e no tempo de equilíbrio conforme descrito anteriormente. Os resultados obtidos são expressos na forma de alguns parâmetros representativos da adsorção tais como C_i (concentração inicial da solução de corante), C_e (concentração da solução de corante no tempo de equilíbrio), m_{ads} (massa do adsorvente), V_{sol} (volume da solução adicionado), q_i (quantidade inicial de corante em solução) e q_e (quantidade adsorvida do corante no equilíbrio); K está relacionado com a capacidade de adsorção, já “ n ” e “ c ” relacionam-se com a heterogeneidade do sólido. Estes resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados encontrados para a isoterma experimental

C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	m_{ads} (g)	V_{sol} (L)	q_i (mg/g)	q_e (mg/g)
19,35	2,80	0,0259	0,010	7,47	6,39
39,96	9,38	0,0255	0,010	15,67	11,99
60,56	18,32	0,0257	0,010	23,56	16,44
81,72	28,76	0,0250	0,010	32,69	21,19
100,73	37,98	0,0256	0,010	39,35	24,51
119,92	48,33	0,0255	0,010	47,03	28,07
151,06	68,18	0,0256	0,010	59,01	32,37
179,75	86,24	0,0255	0,010	70,49	36,67
198,47	95,93	0,0255	0,010	77,83	40,21

Com os resultados construiu-se a isoterma experimental para a matriz adsorvente (SMAS) que se encontra na Figura 18.

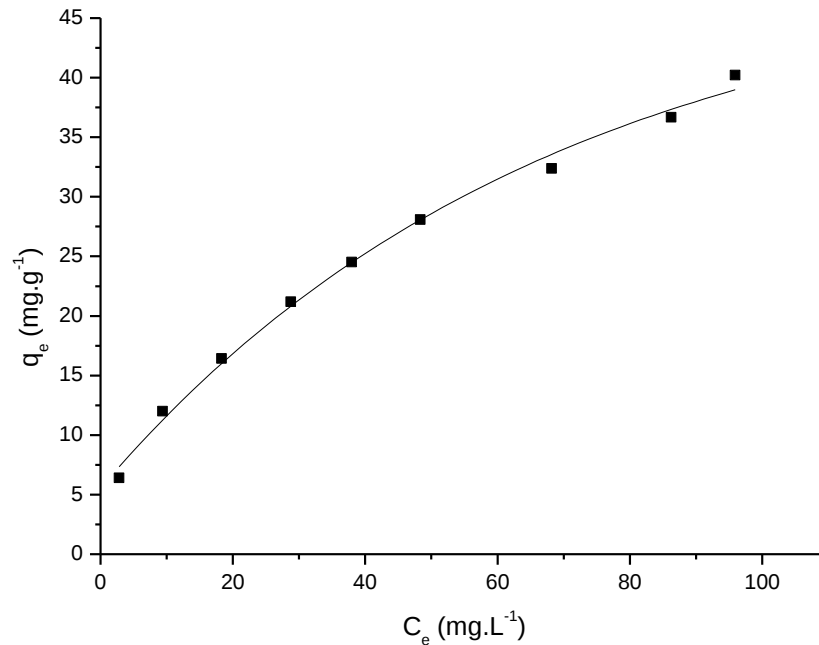


Figura 18: *Curvas de adsorção do VR5 em meio aquoso frente à SMAS. Temperatura=25° C.*

Podemos observar nesta figura que os valores de “ q_e ” aumentam com o aumento da concentração verificando uma distribuição exponencial, ou seja, sem tendência para saturação da superfície. De acordo com a classificação de Giles (1960) e colaboradores esta isoterma é do tipo H-3 de grande inclinação em baixas concentrações indicando forte adsorção preferencial do soluto. Com os resultados experimentais obtidos calculamos os parâmetros das isotermas de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para verificar se a isoterma experimental obtida segue o comportamento de alguns destes, pois apesar de os modelos empíricos não refletirem as questões relacionadas com o mecanismo da adsorção, eles fornecem informação útil sobre a capacidade de acumulação de um adsorvente (DUONG, 1998). Os parâmetros calculados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: *Parâmetros obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.*

Parâmetros	Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Peterson
R^2	0,953	0,999	0,959	0,960
q_{max} (mg g ⁻¹)	50,05	-	46,86	1,611
K (L mg ⁻¹)	0,3	3,759	0,024	0,041
n	-	1,94	-	-
C	-	-	-	0,95
1/c	-	-	1,11	-

Os valores dos coeficientes de correlação, R^2 , indicam a adequação dos dados experimentais ao modelo proposto; quanto mais próximo de 1,00 for o coeficiente, mais próximo do modelo os resultados estarão. Como se observa na Tabela 7 os coeficientes de correlação calculados para os modelos apresentam valores mais elevados para o modelo de Freundlich, o que sugere ser este modelo o mais adequado para o nosso sistema. Ainda analisando a tabela podemos inferir que a adsorção é favorável porque no modelo de Freundlich o valor de “n” está entre 1 e 10. Os parâmetros do modelo de Freundlich refletem a natureza do adsorvente e podem ser utilizados para comparar o desempenho de adsorção, e conseqüentemente o desempenho do adsorvente frente a outros adsorventes. A Figura 19 apresenta as isotermas de adsorção para os modelos aqui estudados.

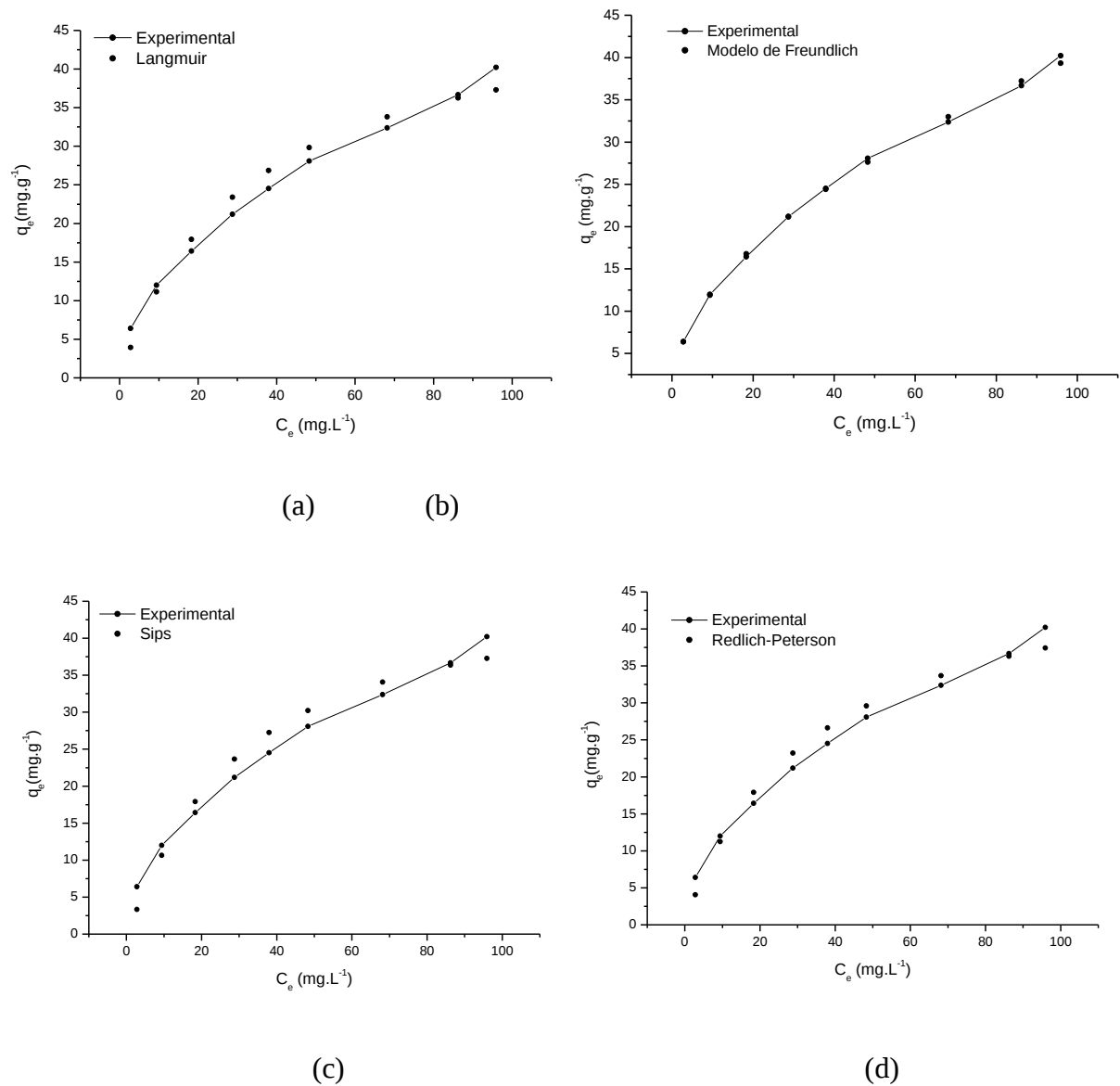


Figura 19: *Isoterma de adsorção: valores experimentais e resultados da correlação pelas isotermas de Langmuir (a), Freundlich (b), Sips (c) e Redlich-Peterson (d).*

Pela Figura 19 podemos verificar que a isoterma de Freundlich apresenta um melhor desempenho na descrição da adsorção quando comparada às demais isotermas, isso pode ser atribuído à existência de uma estrutura de multicamadas considerada pela isoterma de Freundlich pela heterogeneidade do sólido, o qual é constituído de sítios com diferentes energias adsorptivas (NOROOZI et al, 2007).

Para interpretar melhor os dados experimentais de adsorção os resultados foram ajustados para todos os modelos através das equações lineares, entretanto nos estudos

desenvolvidos neste trabalho verificou-se que os dados experimentais adequaram-se satisfatoriamente apenas ao modelo de Freundlich, devido este fato optou-se por apresentar apenas a linearização dos parâmetros obtidos pela isoterma deste modelo, conforme pode ser visto na Figura 20.

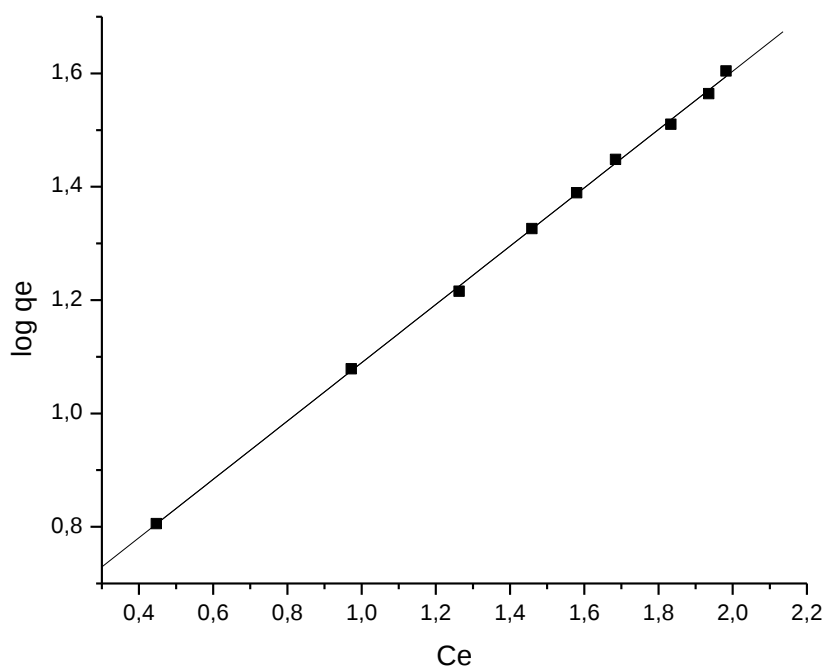


Figura 20: Ajuste de acordo com a isoterma de Freundlich do processo de adsorção do VR5. Temperatura=25° C.

Com a serragem de madeira modificada (SMAS) conseguimos uma quantidade máxima adsorvida de 50 mg/g do corante, o que é um resultado muito bom, já que nos estudos realizados por Monteiro (2010) com a serragem de madeira *in natura* e o mesmo corante estudado foi conseguido apenas 2,5 mg/g de quantidade máxima adsorvida, ou seja, tivemos um aumento na capacidade de adsorção de aproximadamente 20 vezes comprovando que a modificação do material foi eficiente e aumentou o número de sítios ativos do material. Os espectros de Infravermelho e de RMN de ^{13}C mostram claramente que os grupamentos inseridos no material modificado foram os grupos carboxílicos. Assim, o aumento na capacidade adsorvativa do material modificado comparado ao material *in natura* deve estar relacionado à inserção destes grupos, que em pH 2,0 estão protonados, favorecendo assim a adsorção do corante, que apresenta grupos aniônicos em sua estrutura.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos permitem concluir que:

A modificação da superfície serragem de madeira com o anidrido succínico foi obtida com sucesso dando origem a um novo material denominado de SMAS.

A eficiência da modificação foi evidenciada pelas caracterizações. As análises de infravermelho, RMN ^{13}C e titulação dos grupos ácidos mostraram que os grupos carboxílicos foram introduzidos na superfície da serragem de madeira.

As análises de termogravimetria indicaram que houve pouca alteração na resistência térmica do material, que se mantém estável até temperatura próxima de 120°C . Análises de Raios-X mostrou que não houve alteração, prevalecendo o caráter amorfo do material.

A modificação afetou significativamente a natureza do sólido, o que se refletiu no tempo de equilíbrio e na isoterma de adsorção para o corante estudado. Os resultados das modelagens indicaram que o sistema segue o modelo cinético de segunda ordem e que obedece satisfatoriamente o modelo de Freundlich.

A adsorção do corante se mostrou dependente do pH, sendo favorecida em meio ácido. Os sítios ativos existentes na serragem de madeira modificada são protonáveis, e o pH_{zpc} para este sólidos é 6,4. A adsorção mais favorável em pH 2,0 sugere que o mecanismo envolva a interação entre os grupos sulfônicos do corante e os sítios ativos protonados do adsorvente;

Os resultados obtidos atenderam os objetivos e pode-se confirmar a eficiência da modificação ao compararmos estes com os do material *in natura*. Com esta comparação verificou-se que houve um aumento de 20 vezes na eficiência de remoção do corante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P.; Physical chemistry of Surfaces. 6 ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

AL-DEGS, Y. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res.* v. 34, 927-935, 2000.

ATALLA, R.H.; VANDERHART, D.L. The role of solid state ^{13}C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 15, 1-19, 1999.

AYDIN, A.H.; BULUT, Y.; YAVUZ, O. Acid dyes removal using low cost adsorbents. *Int. J. Environ. Pollut.* v. 21, 97-104, 2004.

BALISTRERI, L. S., MURRAY, J. W. The surface chemistry of goethite ($\alpha - \text{FeOOH}$) in major ion seawater, **American Journal of Science**, v. 281, 788-806, 1981.

BANERJEE, S.; DASTIDAR, M.G. Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics. **Bioresource Technology**. v. 96, 1919-1928, 2005.

BATZIAS , F.A. ; SIDIRAS , D.K. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH . **Journal of Hazardous Materials**. v. 141, 668-679, 2007.

BHATTACHARYYA, K. G.; SARMA, A. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. **Dyes and Pigments**, v. 57, 211-222, 2003.

BROWN, M.A.; VITO, S.C. Predicting azo dye toxicity. **Critical Reviews in Environmental Science Technology**. v. 23, 249-324, 1993.

CHANG, S.-T.; CHANG, H.-T. Comparisons of the photostability of esterified wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 71, p. 261-266, 2001.

CHOY, K.K.H.; MCKAY, G.; PORTER, J.F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resour. Conserv. Recycl.* v. 27, 57-71, 1999.

COLOM, X. et al. Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic

fiber composites. **Composites Science and Technology** v. 63, 161–169, 2003.

CRINI, Grégorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**. v. 97, 1061-1085, 2006.

DABROWSKI. A. Adsorption – from the theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 93,135-224, 2001.

DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, 433-437, 2005.

DÁVILA-JIMÉNEZ, M.M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ , M.P.; PELÁEZ-CID, A.A. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 254, 107-114, 2005.

DOCZEKALSKA, B; BARTKOWIAK, M; ZAKRZEWSKI, R. Modification of sawdust from pine and beechwood with the succinic anhydride. **Holz Roh Werkst.** v. 65, 187–191, 2007.

DORADO, J. et al. Infrared spectroscopy analysis of hemp (*Cannabis sativa*) after selective delignification by *Bjerkandera* sp. at different nitrogen levels. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 28, 550–559, 2001.

DUONG, D. Do. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**, 3. London: ICP, 1998.

FALONE, Sandra Zago; VIEIRA, Eny Maria. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**. 27, 6, 849-854, 2004.

FERRERO, F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. **Journal of Hazardous Materials**. v. 142, 144-152, 2007.

GARG ,V.K.et al. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. **Dyes and Pigments**. v.63, 243- 250, 2004.

GILES, C. H. et al. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. **Journal**

Chemistry Society, Studies in Adsorption Part XI ,3973-3993, 1960.

GONG, R. et al. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. **Journal of Hazardous Materials**. v. 137, 865–870, 2006.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**: Parte 1 v. 23, 71-78, 2000.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**. v.90, 2313–2342, 2009.

GURGEL, L.V.A. et al. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. **Bioresource Technology**, v. 99, 3077–3083, 2008.

GURGEL, L.V.A.; FREITAS, R.P.; GIL, L.F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. **Carbohydrate Polymers**. v. 74, 922–929, 2008.

GURGEL, L.V.A. et al. Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups. **Bioresource Technology**. v. 100, 3214–3220, 2009.

HAN, R. et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**. v. 79, 1140–1149, 2010.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, 332-340, 1998a.

HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**. v. 136, 681–689, 2006.

HO, Y.S., CHIANG, T.H., HSUEH, Y.M. Removal of basic dye from aqueous solutions using tree fern as a biosorbent. **Process Biochemistry**. v. 40, 119–124, 2005.

HO, Y.S., McKay, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood.

Trans. IChemE. v. 76, 183–191. 1998b

HO, Y.S.; CHIANG, C.C. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. **Adsorption** v. 7, 139-147. 2001.

HO, Y.S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, 451–465, 1999.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes and Pigments**, v.51, 25–40, 2001.

KARNITZ, O. et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, 1291–1297, 2007.

KHASBAATAR, A. D.; CHOI, U. S.; KO Y. G. Adsorption and equilibrium adsorption modeling of bivalent metal cations on viscose rayon succinate at different pHs. **Reactive & Functional Polymers**. V. 67, 312–321, 2007.

KHATTRI, S.D.; SINGH, M.K. Colour removal from dye wastewater using sugarcane dust as an adsorbent. *Adsorpt. Sci. Technol.* v. 17, 269–282, 1999.

LIU, C. F. et al. Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride. **Industrial Crops and Products**. v. 26, p. 212–219, 2007a.

LIU, C. F. et al. Homogeneous modification of sugarcane bagasse cellulose with succinic anhydride using a ionic liquid as reaction medium. **Carbohydrate Research**. v. 342 p. 919–926, 2007b.

MCKAY G.; SWEENEY, G. A. Principles of dye removal from textile effluent. **Water, Air and Soil Pollution**. v. 14, 3–11, 1980.

MELO, Julio C.P.et al. Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, v. 346, 138–145, 2009.

MENDHAM, M.A. et al. **Vogel Análise Química Quantitativa**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

MOHAMED, M. M. Acid dye removal: comparasion of surfactant modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 272, p. 28-34, 2004.

MONTEIRO, Monica Silva. **Mesocarpo de coco verde (*Cocos nucífera*) e pó de serragem da tatajuba(*Bagassa Guianensis Aubl*) como adsorventes em meio aquoso**. 2010. 79f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

NAMASIVAYAM, C. et al. Waste coir pith - a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. **Biomass Bioenergy**, v.21, 477-483, 2001.

NAMASIVAYAM, C., ARASI, D. Removal of Congo Red from wastewater by adsorption onto waste red mud. **Chemosphere**. v. 34, 401-417, 1997.

NOROOZI, B. et al. Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa. **Journal of Hazardous Materials**. v. 139, 167-174, 2007.

PUZIY, A. M. et al. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. **Carbon**, v. 43, 2857–2868, 2005.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. **Bioresource Technology**, v. 85, 119–124, 2002.

RUTHVEN, D.M. *“Principles of Adsorption and Adsorption Process”*, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

SAFOU-TCHIAMA, Rodrigue et al. A preliminary survey of the interfacial bonding of some tropical hardwoods towards succinic anhydride and 2-octen-1-yl succinic anhydride molecules: Impact of lignin and carbohydrate polymers structure on the chemical reactivity. **Industrial Crops and Products**, v. 26, 173–184, 2007.

SHIN, E. W.; KARTHIKEYAN, K.G.; TSHABALALA, M. A. Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood. **Bioresource Technology**, v. 98, 588–594, 2007.

SHINZATO, M. C et al. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná. **Química Nova**. v. 32, 1989-1994, 2009.

SUN, G., XIANGJING, X.U. Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from textile wastewater. **Ind. Eng. Res.**, v. 36, p. 808-812, 1997.

TAHIR, S.S.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere** v. 63, 1842-1848, 2006.

TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. **Desalination** v. 225, 13–28, 2008.

TSERKI, V. et al. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. v. 36, 965-974, 2005.

VIEIRA, A. P. et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**. v. 166, p. 1272-1278, 2009.

WIBOWO, A. C. et al. A solvent free graft copolymerization of maleic anhydride onto cellulose acetate butyrate bioplastic by reactive extrusion. **Macromolecular Materials and Engineering**. v. 291, 90 – 95 , 2006.

XING, Y.; LIU, D.; ZHANG, L. Enhanced adsorption of Methylene Blue by EDTAD-modified sugarcane bagasse and photocatalytic regeneration of the adsorbent. **Desalination** v. 259, 187–191, 2010.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. O Descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**. v. 29: 61, 2001.